

光触媒電極での酸素生成反応における  
ヒドロキシルラジカルの寄与に関する研究

中林 志達

## 目次

第0章 序章.....	1
0.1.序論.....	1
0.1.1.光触媒の背景.....	1
0.1.1.1.地球温暖化問題.....	1
0.1.1.2.再生可能エネルギーへの注目.....	1
0.1.1.3.太陽光エネルギーへの注目.....	2
0.1.1.4.太陽エネルギーの水素への変換.....	3
0.1.1.4.1.利点.....	3
0.1.1.4.2.主要な水素製造法と問題点.....	3
0.1.1.4.3.今後の課題.....	4
0.1.1.5.光触媒を用いた水素生成.....	5
0.1.1.5.1.概要と利点.....	5
0.1.1.5.2.光触媒での水分解の歴史と今後の課題.....	6
0.1.2.光触媒のエネルギー効率向上に向けて.....	8
0.1.2.1.光触媒での水素と酸素の生成の仕組み.....	8
0.1.2.2.電荷移動過程改善への取り組み.....	9
0.1.2.3.表面反応過程改善への取り組み.....	9
0.1.3.酸素生成過程の調査.....	11
0.1.3.1.酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ).....	11
0.1.3.1.1.モデル材料としての有用性.....	11
0.1.3.1.2.先行研究.....	11
0.1.3.1.3. $\text{TiO}_2$ での酸素生成への $\cdot\text{OH}$ の寄与.....	12
0.1.3.2.ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ ).....	13
0.1.3.2.1.酸素生成の光触媒としての有用性.....	13
0.1.3.2.1. $\text{BiVO}_4$ での酸素生成への $\cdot\text{OH}$ の寄与.....	15
0.1.4.本研究の目的.....	16
0.1.5.本論文の構成.....	17
0.1.6.参考文献(序論).....	18
0.2.実験理論.....	22
0.2.1.電気化学実験.....	22
0.2.1.1.電気化学セルの構成.....	22
0.2.1.1.1.作用電極.....	22
0.2.1.1.2.対電極.....	22
0.2.1.1.3.参照電極.....	22
0.2.1.1.4.光電気化学セル容器.....	22
0.2.1.1.5.電解液.....	22



0.2.1.1.6.イオン交換膜(付属品 1).....	23
0.2.1.1.7.液絡(付属品 2).....	23
0.2.1.1.8.攪拌子(付属品 3).....	23
0.2.1.1.9.蓋付テフロンチューブ(付属品 4).....	23
0.2.1.2.研究に使用した電気化学セル.....	24
0.2.1.3.周辺機器.....	25
0.2.1.3.1.ポテンシオスタット.....	25
0.2.1.3.2.外部レコーダー.....	25
0.2.1.3.3.光源.....	25
0.2.1.3.4.溶存酸素(DO)計.....	25
0.2.1.4.光酸化電流発生の仕組み.....	26
0.2.1.4.1.光触媒と光触媒の電極の違い.....	26
0.2.1.4.2.光酸化電流と光触媒表面の酸化反応速度の関係.....	28
0.2.1.4.3.電極電位が光触媒の電極に与える作用.....	29
0.2.1.5.電気化学反応の測定形式.....	30
0.2.1.5.1.サイクリックボルタンメトリー.....	30
0.2.1.5.2.クロノアンペロメトリー.....	30
0.2.1.6.効率算出.....	31
0.2.1.6.1.電流効率.....	31
0.2.1.6.2.IPCE (Incident Photon to Current Efficiency).....	31
0.2.2.O <sub>2</sub> 定量.....	32
0.2.2.1.生成酸素定量.....	32
0.2.2.2.生成酸素量計算.....	33
0.2.3.・OH 定量.....	36
0.2.3.1. 蛍光プローブ法によるヒドロキシルラジカル(・OH)の定量.....	36
0.2.3.2.蛍光プローブ剤.....	36
0.2.3.2.1.クマリン(中性水溶液用).....	37
0.2.3.2.2.テレフタル酸(TA)(塩基性水溶液用).....	40
0.2.3.3.ヒドロキシルラジカルアダクトの収率の計算.....	43
0.2.3.4.・OH 定量.....	44
0.2.4. XRD 測定.....	45
0.2.5.吸収スペクトル算出.....	46
0.2.6.参考文献 (実験理論).....	48
第一章.....	50
(要旨).....	50
1.1.諸言.....	51

1.2.実験.....	56
1.2.1.試薬・溶媒.....	56
1.2.2.酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )単結晶.....	56
1.2.2.1.単結晶電極の作製.....	56
1.2.2.2.電気化学的清浄化.....	56
1.2.2.3.平坦さと結晶配向性の調査.....	56
1.2.3.水の光酸化と生成物の定量.....	57
1.2.3.1.水の光酸化.....	57
1.2.3.2. $\text{O}_2$ 定量.....	57
1.2.3.3. $\cdot\text{OH}$ 定量.....	58
1.3.結果と考察.....	59
1.3.1.結果.....	59
1.3.1.1.水の光酸化.....	59
1.3.1.2. $\text{O}_2$ 定量と電流効率算出.....	61
1.3.1.3. $\cdot\text{OH}$ 定量と電流効率算出.....	65
1.3.2.考察.....	71
1.3.2.1. $\text{TiO}_2$ での $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ 生成との関連.....	71
1.3.2.2. $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ との量的な関係.....	75
1.3.2.3. $\cdot\text{OH}$ 生成の結晶面依存性.....	76
1.3.2.3.1.結晶面上のペルオキシ構造の推測.....	76
1.3.2.3.2.ペルオキシ構造の Ti が持つ電荷のずれ.....	77
1.3.2.3.3.結晶面依存性の考察.....	79
1.4.結論.....	81
1.5.参考文献.....	83
第二章.....	85
(要旨).....	85
2.1.諸言.....	86
2.2.実験.....	92
2.2.1.試薬・溶媒.....	92
2.2.2.酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )単結晶.....	92
2.2.2.1.単結晶電極の作製.....	92
2.2.2.2.電気化学的清浄化.....	92
2.2.2.3.平坦さと結晶配向性の調査.....	92
2.2.3.水の光酸化と $\cdot\text{OH}$ の定量.....	93
2.2.3.1.水の光酸化.....	93
2.2.3.2. $\cdot\text{OH}$ 定量.....	94

2.3.結果と考察.....	95
2.3.1.結果.....	95
2.3.1.1.・OH 生成機構の電気化学的な裏付け調査.....	95
2.3.1.2.水の光酸化.....	100
2.3.1.3.光酸化電流減少率の比較.....	102
2.3.1.4.・OH 生成の電流効率における比較.....	105
2.3.2.考察.....	111
2.3.2.1.・OH 生成への pH の影響.....	111
2.3.2.1.1.生成反応の中間体への影響.....	111
2.3.2.1.2.結晶晶面依存性への影響.....	116
2.3.2.2.光酸化電流の経時変化への pH の影響.....	118
2.4.結論.....	119
2.5.参考文献.....	121
第三章.....	122
(要旨).....	122
3.1.諸言.....	123
3.2.実験.....	126
3.2.1.試薬・溶媒.....	126
3.2.2.電極試料作製.....	126
3.2.2.1.ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )電極.....	126
3.2.2.2.バナジン酸銅ビスマス( $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ )電極.....	127
3.2.3.水の光酸化と生成物の定量.....	128
3.2.3.1.水の光酸化.....	128
3.2.3.2. $\text{O}_2$ 定量.....	128
3.2.3.3.・OH 定量.....	129
3.2.3.4.吸着種の光電気化学的調査.....	129
3.2.3.4.1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 接触後の調査.....	129
3.2.3.4.2.水の光酸化後の調査.....	129
3.3.結果と考察.....	130
3.3.1.結果.....	130
3.3.1.1.電極試料作製.....	130
3.3.1.1.1.XRD パターン.....	130
3.3.1.1.2.可視光吸収スペクトル.....	133
3.3.1.2.水の光酸化.....	135
3.3.1.3. $\text{O}_2$ 定量.....	139
3.3.1.4.・OH 定量.....	140

3.3.1.5.電流効率算出.....	143
3.3.1.6.・OH と O <sub>2</sub> 生成の関連の推測.....	145
3.3.1.7. BiVO <sub>4</sub> 表面の吸着種の検出.....	147
3.3.1.7.1.FT-IR 測定での検出の問題点.....	147
3.3.1.7.2.電気化学的な検出.....	147
3.3.1.7.3.BiVO <sub>4</sub> 表面吸着種の電気化学的検出.....	149
① 検出条件の検討.....	149
② H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 接触後の調査.....	151
③ 水の光酸化後の調査.....	153
3.3.2. 考察.....	156
3.3.2.1. BiVO <sub>4</sub> での・OH の O <sub>2</sub> 生成との関連.....	156
3.3.2.2. BiVO <sub>4</sub> での・OH の O <sub>2</sub> の量的な関係.....	156
3.3.2.3.・OH 生成における BiVO <sub>4</sub> と TiO <sub>2</sub> の違い.....	159
3.3.2.3.1.ペルオキシ構造の金属が持つ電荷のずれ.....	159
3.3.2.3.2.・OH 生成における違い.....	164
3.3.2.4. BiVO <sub>4</sub> を用いた酸素生成効率化への展望.....	166
3.4.結論.....	168
3.5.参考文献.....	169
終章.....	171
[序章].....	171
[第一章].....	172
[第二章].....	172
[第三章].....	173
2. 総括.....	174
3. 国際学会発表リスト.....	175

# 第 0 章 序章

## 0.1.序論

### 0.1.1.光触媒の背景

#### 0.1.1.1.地球温暖化問題

近年、急速に発展を遂げた科学技術は、私たちの生活に恩恵をもたらす一方で、地球環境に負荷を与えてきた。地球温暖化は、その負荷により生まれた問題の 1 つである。日本の気象庁の報告によると、世界の平均気温は 1975 年時を基準に年を追うごとに徐々に上昇し、2014 年時では約 0.7°C まで高くなっている<sup>(1)</sup>。この気温の上昇は、近年多発している、熱波、干ばつ及び温帯低気圧の原因と考えられている。さらに、南極の氷が解けることで海水面が上昇し、海沿いの海拔高度の低い地域での水没が今後起こる可能性もある<sup>(2)</sup>。また、大気中の二酸化炭素濃度も、平均気温と同様に年々上昇する傾向が見られる。二酸化炭素は赤外線を吸収して温度を保持する能力があるので、地球温暖化の原因物質と考えられている<sup>(1)</sup>。このことから、地球の平均気温上昇は、大気中の二酸化炭素濃度の上昇が原因と考えられている。

#### 0.1.1.2.再生可能エネルギーへの注目

これを受けて、世界各国は二酸化炭素の排出量削減のための枠組みを定めるため、これまで議論を繰り返してきた。最近では、昨年の 2015 年 11 月~12 月に「地球変動枠組会議(COP21)」が開催された<sup>(3)</sup>。そこでは、世界各国が順守する二酸化炭素削減の最新の枠組みが決定され(パリ協定)、2030 年度までに一定量の二酸化炭素排出量を削減する目標が設定された。我が国は、その目標実現のため、化石燃料(石油や石炭)を利用した発電に代わる、再生可能エネルギー(自然界を循環するエネルギー)による発電の比率の増加を今後の方針としている。

再生可能エネルギーを化石燃料の代わりにするには、少なくとも、1 年間で使用できるエネルギー量が、化石燃料の年間エネルギー消費量を超える必要がある。そうでなけ

れば、例え再生可能エネルギーを効率良く利用できても、化石燃料のエネルギー消費量の全てを賄うことができない。

#### 0.1.1.3.太陽光エネルギーへの注目

再生可能エネルギーの中で、その可能性があるのは「太陽光エネルギー」である。日本国内の再生可能エネルギーに由来する電力の中で、太陽光エネルギーを利用した発電は全体の約 40% を占める(2014 年時点)<sup>(4)</sup>。その理由は、1 年間で使用できるエネルギー量が膨大であるためだと考えられる。

太陽は地球に対して  $1.37(\text{kW m}^{-2})$ (太陽定数)の光パワーを送り続けている<sup>(5)</sup>。地球の大気(窒素、酸素、水蒸気、二酸化炭素)が光を吸収するため、地表面へ到達した時には  $1.0\sim 1.1(\text{kW m}^{-2})$ 程に弱くなるが、太陽光の地球への投影面積を  $1.28 \times 10^{14}(\text{m}^2)$ 、1 年間で  $3.1536 \times 10^7(\text{s})$ であることを考慮すると年間  $4.4\sim 4.0 \times 10^{24}(\text{J})$ のエネルギーを受け取ることになる<sup>(5)</sup>。一方、世界の石油と石炭のエネルギー消費量(2012 年度)<sup>(6)</sup>は、 $\sim 7000 \times 10^6$  toe (エネルギーを石油の質量(トン)に換算した単位)である。石油のエネルギー密度は、1 トン当たり  $4.19 \times 10^{10}(\text{J})$ <sup>(5)</sup>であることを考慮すると、石油と石炭のエネルギー消費量は  $2.9 \times 10^{20}(\text{J})$ と見積もられる。太陽光から 1 年間で受け取るエネルギーは、このエネルギー消費量に比べてずっと大きい。もし、太陽光エネルギーを効率良く利用できるならば、現在の石油と石炭のエネルギー消費量を十分に賄うことができる。そのため、「太陽光エネルギー」は再生可能エネルギーの中で特に有望であると考察した。現在の手法では、太陽光エネルギーは太陽電池により電力に変換され、送電線により直接消費地に送られるか、二次電池により一次的に保管されて必要時に使用される。前者では、送電時の電力のロスが問題になる<sup>(7)</sup>。そして、後者では、大電力の貯蔵には多くの電池が必要になることが問題になる<sup>(7)</sup>。そのため、太陽光エネルギーを変換して得られる二次エネルギーを、遠方の消費地に多量に運搬する場合には、コンパクトな形態に変換し、損失が小さい方法で運搬することが重要になる。

#### 0.1.1.4.太陽エネルギーの水素への変換

##### 0.1.1.4.1.利点

水素はその変換形態の1つである<sup>(7)</sup>。水素は常温常圧では気体であるが、低温では液化して体積が1/800にまで収縮されてコンパクトになる。さらに、常に冷却を行えば、輸送中の損失も防ぐことができる。また、液化水素以外にも、他の試薬との化学反応により水素を含む化合物に変換して輸送する方法も研究が進んでいる<sup>(7,8)</sup>。さらに、水素により燃料電池で発電すれば、熱も回収して利用できる<sup>(7)</sup>ので、エネルギー変換効率は80%ほどと高くなる(火力発電では~50%, 原子力発電では~30%程度である)ということでも注目されている<sup>(8)</sup>。

##### 0.1.1.4.2.主要な水素製造法と問題点

水素生成の技術はこれまで提案されてきている。例えば、化石燃料を用いた「水蒸気改質法」、バイオマスをもちいた「燃料ガス化法」、「水の電気分解(アルカリ電解質法や固体電解質法)」である<sup>(8)</sup>。「水蒸気改質法」と「燃料ガス化法」では外部から熱を、「水の電気分解」では外部から電気を、それぞれ加えなくてはならない。太陽光エネルギーにより、その熱と光を生み出すことができる。反射鏡で太陽光を集光すると、集光部分の温度は高温(タワー型集光システム:最大 1000°C)になり、反応の熱を賄うことができる<sup>(9)</sup>。また、太陽電池を用いることで太陽光から電気を作り出せる。太陽電池1つ当たりの出力電圧(~0.8V)では、水の電気分解のための電位差(1.223V以上)に不足であるが、複数個を直列に繋ぐことで、水分解に十分な電位差を印加する事ができる<sup>(9)</sup>。

ただし、「水蒸気改質法」と「燃料ガス化法」では水素生成の過程で二酸化炭素も発生することが問題になる<sup>(8)</sup>。また、「水蒸気分解法」では太陽電池の電力コスト次第で製造する水素も高価になる。以前に、固体高分子電解装置(32,000 N m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, Nm<sup>3</sup>:ノルマルリューベ, 標準状態の気体の空気量)で夜間電力(8 円/kW h<sup>-1</sup>)を利用して水の電気分解した場合の水素製造コストを計算した報告がある<sup>(10)</sup>。それによると、夜間電力を用いた場合、コストは41 円/Nm<sup>3</sup>となる。太陽光発電のコストは41 円/ kW h<sup>-1(10)</sup>であるの

で、太陽電池を代わりに用いると、水素製造コストはさらに 33 円割高になる。「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010」<sup>(11)</sup>では、水素の本格的な商品化のため、水素製造コストは 40~60 円/Nm<sup>3</sup>ほどを目標としており、現在のところ、太陽電池で作った水素はこの目標に比べて高価である。

#### **0.1.1.4.3.今後の課題**

上で紹介した方法では、水素生成の過程での二酸化炭素の排出や、水素製造のコストが問題となる。そのため、太陽光を利用した、二酸化炭素を排出しない、より仕組みが簡単でコストが安い水素生成の技術を開発することが、太陽光エネルギーを水素に変換の今後の課題になる。



#### 0.1.1.5.光触媒を用いた水素生成

##### 0.1.1.5.1.概要と利点

「光触媒での水分解」は、この条件を満たす水素製造法である<sup>(8,10)</sup>。光触媒は、光を吸収することで「光励起正孔」と「光励起電子」が発生する。光励起正孔は酸化反応、光励起電子は還元反応にそれぞれ寄与する<sup>(12-16)</sup>。その正孔と電子が、水の酸化と還元に対して適したエネルギーを持つのであれば、図1のように、光触媒上では水が分解されて酸素と水素が生成する<sup>(14-16)</sup>。

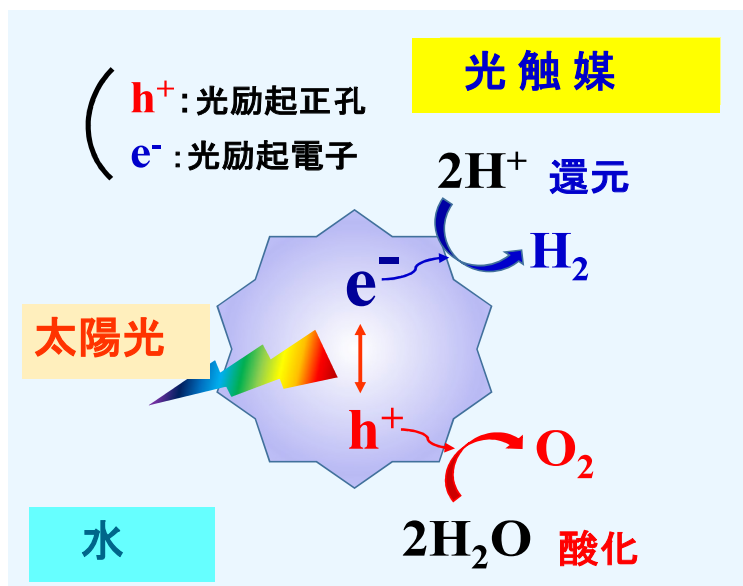


図1.光触媒上での水素と酸素の生成

この手法では、太陽光を吸収して活性化した光触媒により水を分解して、水素と酸素を生成させることを目論む。光触媒上で起こる反応は水の電気分解と同じであるので、水素の生成反応の過程では二酸化炭素の排出を伴わない。そして、この水素製造法に必要なのは「水、太陽光、光触媒」のみであり、水を張ったプールに光触媒粉末を分散させて、太陽光の下にさらせばよい。そのため、「水の電気分解」のように外部から電気を加える必要がない分、水素生成時のコストは抑えられると期待される。

#### 0.1.1.5.2.光触媒での水分解の歴史と今後の課題

光触媒での水分解に注目が集まり始めたのは、光を吸収した酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は水中で酸素を生成することを、本多氏と藤島氏が報告した以降である<sup>(17)</sup>。この報告では、図2のような電気化学セルを構築して、 $\text{TiO}_2$ の電極と白金電極を水中に静置し、それらの電極間に適当な電位差を与えていた<sup>(18)</sup>。その電位差により、光吸収で発生した光励起正孔は $\text{TiO}_2$ に留まり、その表面での酸素生成に寄与した。一方、光励起電子は、光励起正孔とは分離されて外部回路を通り、白金電極上での水素生成に寄与していた。

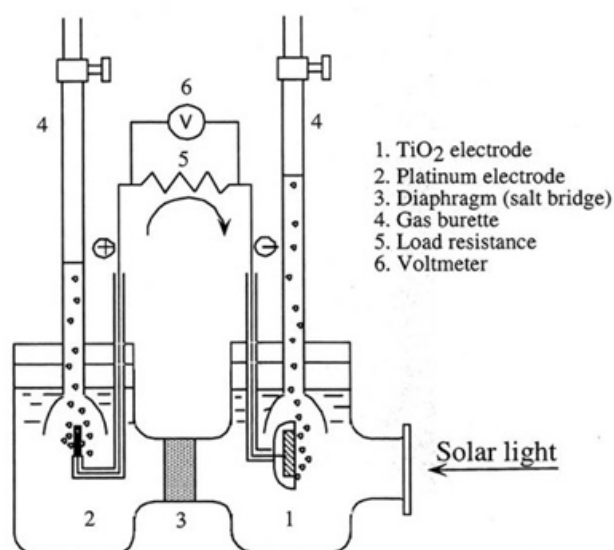


図2.  $\text{TiO}_2$  電極の電気化学セル<sup>(18)</sup>

$\text{TiO}_2$  の粉末でも酸素と水素の生成が試みられたが、それらの生成は確認されなかった<sup>(19)</sup>。その後、Sato 氏と White 氏らは、水素生成反応を補助する「白金」を載せた  $\text{TiO}_2$  を用いて、光照射下での酸素と水素の生成を確認した<sup>(20)</sup>。この報告により、「水、太陽

光、光触媒」の組み合わせでの水素生成に希望が持たれた。

太陽光は紫外域( $\lambda < 400\text{nm}$ )、可視域( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ )、赤外域( $\lambda > 800\text{nm}$ )の光を有するが、紫外域の光パワー(全体の 6.9%)は他の波長域に比べて少ない; 可視域は 48.4%, 赤外域は 44.7%<sup>(21,22)</sup>。TiO<sub>2</sub> が吸収する光( $\lambda < 413\text{nm}$ )は、主にこの紫外域の光である<sup>(23)</sup>。そのため、TiO<sub>2</sub> のみで太陽光を利用するには難がある。

近年では、可視域の光を吸収する光触媒も開発されてきた。その中には、TiO<sub>2</sub>(還元処理)<sup>(24,25)</sup> 以外の別の材料もある<sup>(26)</sup>; WO<sub>3</sub>( $\lambda < 470\text{nm}$ )<sup>(27, 28)</sup>, BiVO<sub>4</sub>( $\lambda < 500\text{nm}$ )<sup>(29-31)</sup>, Rh:SrTiO<sub>3</sub>(Rh ドープ)( $\lambda < 500\text{nm}$ )<sup>(28,32,33)</sup>。これらの材料では、可視光を吸収できる代わりに、水の酸化に有効な「光励起正孔」、還元にも有効な「光励起電子」のどちらか片方しか発生しない。WO<sub>3</sub> と BiVO<sub>4</sub> では水の酸化に有効な光励起正孔、Rh:SrTiO<sub>3</sub> では水の還元にも有効な光励起電子のみが生成する。そのため、これら単体では、水分解により酸素と水素は生成できない。しかし、これらの材料を組み合わせることで、互いの欠点を補い合うので、可視光照射下での水素と酸素の生成を実現している; WO<sub>3</sub>- Rh:SrTiO<sub>3</sub><sup>(28)</sup>, BiVO<sub>4</sub>- Rh:SrTiO<sub>3</sub><sup>(31)</sup>。現在も光触媒の研究は、太陽光照射下で水分解に向かい徐々に進歩している。そのため、将来的には光触媒による水素生成が社会を支えると期待される。

「光触媒での水素生成」の今後の課題は、エネルギー変換効率の向上である。現在、光触媒でのエネルギー変換効率は低い( $\sim 0.1\%$ )<sup>(10)</sup>。その理由は「再結合」という過程があるためである<sup>(15,16,34)</sup>。光触媒が光を吸収すると、光励起した電子と正孔が発生し、それぞれが、水素と酸素の生成に寄与する。しかしながら、全ての励起電子と正孔が寄与するわけではなく、幾分かは再び結びつくことで光触媒の反応に寄与しなくなる。これが「再結合」である。この再結合の抑制が、エネルギー効率向上に必要である。そのためには、光触媒が光を吸収して水を分解する仕組みを考える必要がある。

## 0.1.2.光触媒のエネルギー効率向上に向けて

### 0.1.2.1.光触媒での水素と酸素の生成の仕組み

光触媒の水分解は、大きく 2 つの過程を経ると予想されている(図 3) <sup>(15,16,34)</sup>。1 つ目は、光励起正孔と電子が生じて、それらが反応場までの移動する過程(ここでは「電荷移動過程」と呼称した)、もう 1 つは、水の酸化還元により酸素と水素が生成する過程(ここでは「表面反応過程」と呼称した)。

光触媒には吸収可能な最弱の光エネルギー(バンドギャップエネルギー( $E_g$ ))があり、光触媒内で電子が充填されている価電子帯上端と、電子が充填されていない伝導帯下端とのエネルギー差に等しい。 $E_g$  以上のエネルギーを持つ光が照射されると、光を吸収して、光触媒内で光励起正孔( $h^+$ )と電子( $e^-$ )が生成する(光励起過程)。それらの幾分かは、再結合中心との出会いにより電荷再結合を起こして活性を失う(再結合過程)。一方で、残りは、拡散の過程を経て反応場である表面に到達し(拡散過程)、酸化や還元反応に寄与する(表面反応過程)。

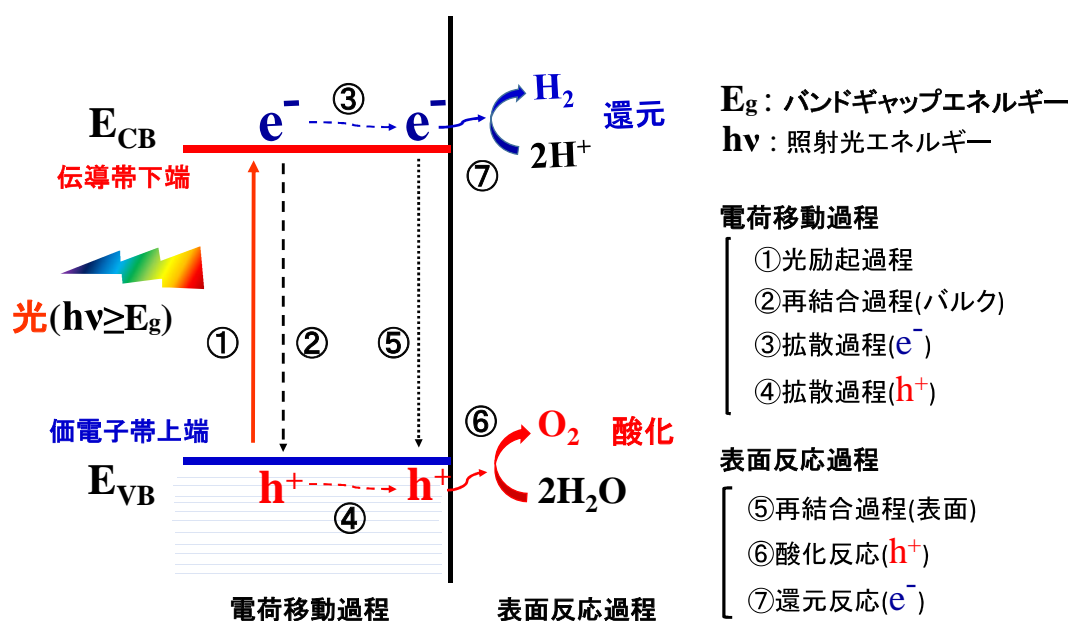


図 3.光触媒の水素と酸素の生成過程

#### 0.1.2.2.電荷移動過程改善への取り組み

この理論をもとに、電荷移動過程の改善には、光励起正孔と電子の再結合過程よりも、それらの電荷の拡散過程の方が優先的に進むことが重要と予想される。電荷の移動を妨害する再結合中心は原子欠陥と予想されるので、結晶性の向上<sup>(27)</sup>が有効と期待される。そして、半導体の拡散過程に効くのは電荷の寿命と拡散係数である<sup>(34)</sup>。前者は再結合中心の密度、後者は電荷の移動度にそれぞれ影響される。前者は、前述のように結晶性の向上により改善すると期待される。半導体内の電荷の移動度は、価電子帯や伝導帯の構造に影響される<sup>(34)</sup>。そのため、後者の改善にはその構造を不純物添加のより変えること<sup>(35-37)</sup>が有効と予想される。実際に、以上の点を改善することで、水分解効率が向上したという報告がある。

このように、現在、予想されている電荷移動過程の仕組みは、光触媒内部の光励起正孔と電子の移動を促進するための戦略を考えることに十分役立っている。

では、光触媒表面での酸化と還元反応(表面反応過程)ではどうだろうか。

#### 0.1.2.3.表面反応過程改善への取り組み

一方で、表面反応過程の改善には、表面での光励起正孔と電子の再結合過程よりも、それらの電荷が酸化や還元反応での消費が速く進むことが重要である。そのためには、酸素と水素の生成反応が効率良く進む必要がある。その効率化のためには、光触媒表面で水素や酸素の生成の仕組みを知ることは重要である。

酸素と水素のどちらを調査するか考えるにあたり、「反応の電子数」と「生成物の検出技術の有無」は重要である。生成反応で得られた気体分子数に対して、その生成反応に必要な電子数を比較すると、酸素の生成では4倍、水素の生成では2倍となる。このことは、酸素生成の方が、多くの素過程を経る反応であることを示唆する。素過程が多いということは、反応はその分複雑であり、解析が難しいことを示唆する。実際、後の第一章でも述べるが、 $\text{TiO}_2$ をモデル材料とした調査により、酸素生成に必要な、酸素・

酸素( $\text{O}\cdot\text{O}$ )結合形成には、2つの可能性があると言われている<sup>(38,39)</sup>。そのため、水素生成よりも酸素生成の方を優先して調査することが重要である。また、酸素生成の過程を調査する場合には、その過程で何が発生するかを同定する技術が必要になる。筆者の所属する研究室では、水の光酸化の過程で生成すると考えられるラジカル種を捉える技術が培われてきた<sup>(40-42)</sup>。この技術は、酸素生成過程の解析に役立つと期待される。

酸素生成機構の解析の重要性と、酸化反応の生成物の検出技術があることを考慮して、本研究では、酸素生成の過程に注目して、その仕組みを調査することにした。

### 0.1.3.酸素生成過程の調査

#### 0.1.3.1. 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )

##### 0.1.3.1.1.モデル材料としての有用性

酸素生成の機構は、 $\text{TiO}_2$  をモデル材料として、その詳細が調査されてきた。この材料で主に調査されてきたのは、「化学的安定性」の高さ<sup>(42,43)</sup>と、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔は酸素生成に有効なため<sup>(23)</sup>、だと考えられる。これらの特長のため、酸素生成の反応中に激しく腐食されず、酸素生成の素過程の全てが起こり、酸素生成の解析が行いやすいことがモデル材料に  $\text{TiO}_2$  が選ばれた理由だと考えられる。

$\text{TiO}_2$  の光励起正孔は酸素生成に有効と考えられる理由は、 $\text{TiO}_2$  のエネルギー構造(伝導帯下端と価電子帯上端の持つエネルギー)にある。酸化反応のみに注目すれば、光励起正孔の酸化反応を起こす力は、価電子帯上端のエネルギーが低い程に強くなる。 $\text{TiO}_2$  の場合、価電子帯上端のエネルギーは、電子ボルト(eV：電子の単位電荷当たりのエネルギー( $\text{J C}^{-1}$ ))に換算して電極電位(V)で表現すると、2.9(vs.SHE)<sup>(23)</sup>となる。一般的な電極反応と同様に考える<sup>(45)</sup>と、価電子帯上端の光励起正孔は、水の酸化電位( $E_0=1.223\text{V}$ (vs. SHE))に対して大きな過電圧( $\eta$ ：平衡電位との電位差)を持つと考えられる。この大きな過電圧は、酸素生成反応が効率良く進むために有利であるため、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔は酸素生成に有効であると考えられている。

##### 0.1.3.1.2.先行研究

その長い歴史の中で、酸素以外にも様々な生成物が検出された。それに基付き、酸素生成の機構が議論されてきた。その結果、酸化チタン上での酸素生成の機構として、有力な説が 2 つにまで絞られた。これらの機構には、酸素生成に重要な O-O 結合の形成の仕方に違いがある。

古くから提案されていたのは、ヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の生成を経由する機構である<sup>(38)</sup>。 $\cdot\text{OH}$  は、水中の  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光を照射すると検出される生成物の 1 つである<sup>(40-42,46-48)</sup>。この機構では、 $\text{TiO}_2$  表面の化学吸着水( $\text{Ti-OH}$ )の酸素の酸化を経て $\cdot\text{OH}$  が生

成し、 $\cdot\text{OH}$  同士の結合で生成した過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )がさらに酸化されることで酸素が生成すると提案された<sup>(49)</sup>。この機構では、 $\text{O-O}$  結合は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の中に形成される。

水中の  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光を照射すると、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  も検出されている<sup>(50,51)</sup>。 $\cdot\text{OH}$  同士の結合で  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成する反応は進みやすいことも、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が  $\cdot\text{OH}$  から生成すると考察された理由である<sup>(52)</sup>。さらには、図 2 と同様な電気化学セルを用いて、光照射下で水を酸化した  $\text{TiO}_2$  表面には、化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  が発生することが判明した<sup>(49)</sup>。このことも、この機構の信憑性を高めたと考えられる。そして、紫外光照射下で、 $\text{TiO}_2$  粉末が分散した水中に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると溶存酸素濃度が劇的に増加すること発見された。このことは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化で酸素が生成すると考察された理由になった<sup>(53)</sup>。その後の調査で、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔では  $\text{Ti-OH}$  の酸素を酸化できないと UPS 測定により示されたが<sup>(39)</sup>、 $\cdot\text{OH}$  の生成は確認されているので、 $\cdot\text{OH}$  経由での酸素生成の可能性は未だに残っている。

#### 0.1.3.1.3. $\text{TiO}_2$ での酸素生成への $\cdot\text{OH}$ の寄与

$\cdot\text{OH}$  生成を経由した酸素生成は、様々な生成物を検出した結果を基に提案されているが、これまで行われてきた定性的な調査では、 $\cdot\text{OH}$  が酸素生成に大きな寄与を持つか判断できない。その判断ができない場合、今後、酸素生成機構の調査や酸素生成の効率化にどのように取り組むかが決められない。

$\cdot\text{OH}$  が酸素生成に大きな寄与を持つのであれば、 $\cdot\text{OH}$  は酸素生成に重要な中間体ということになる。その為、その生成の促進が酸素生成に重要だと考えられる。 $\cdot\text{OH}$  生成を促進する手掛かりは、その生成機構から予想すればよいが、上記のように、 $\text{Ti-OH}$  の酸化を経た  $\cdot\text{OH}$  の生成は現在疑われている。そして、今のところ、 $\cdot\text{OH}$  がどのように生成しているかの見当がつかない。そのため、 $\cdot\text{OH}$  生成の促進の為には、これまでとは全く異なる生成機構を想定して、その裏付けの為の調査から始めなくてはならない。

逆に、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与が小さいならば、酸素生成への寄与が大きいのは他の生成過程であり、 $\cdot\text{OH}$  はその生成過程での副生成物と予想される。その予想が正しい場



合、酸素生成の中間体のいずれかが、 $\cdot\text{OH}$  生成と酸素生成の両方に関与していることになる。その場合、その中間体において、 $\cdot\text{OH}$  の生成と、酸素生成へ向かう反応は競争して起こることになる。このことは、酸素生成が起こりにくい条件では  $\cdot\text{OH}$  は生成しやすく、逆に、酸素生成が起こり易い条件では  $\cdot\text{OH}$  は生成しにくい、ということを示唆する。 $\cdot\text{OH}$  は酸素生成のどの中間体で発生するかが判れば、 $\cdot\text{OH}$  生成を調査する事で、その光触媒上での酸素生成は、どのような条件下で起こりにくくなり、それはどのような仕組みなのか、を推測する手掛かりになり得る。そのため、次に、 $\cdot\text{OH}$  は酸素生成のどの中間体で生成するかを調査することは、酸素生成の仕組みを考えるうえで重要な取り組みである。

$\cdot\text{OH}$  が酸素生成に大きな寄与を持つか否かは、 $\cdot\text{OH}$  が酸素を定量的に比較することが必要になる。しかしながら、これまでの報告の中には、この定量的調査を行ったものはない。そのため、この  $\cdot\text{OH}$  の寄与大きさについては、いまだに決着はついていなかった。

#### **0.1.3.2.ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )**

##### **0.1.3.2.1.酸素生成の光触媒としての有用性**

これまで、酸素生成の機構について、詳しく調査されてきたのは  $\text{TiO}_2$  のみであった。その理由は、上記のように化学的安定性やエネルギー構造の観点で優れている為であるが、太陽光の吸収量が少ないという難点がある。

近年では、 $\text{TiO}_2$  と同様に水の酸化反応に対して有効なエネルギー構造を有していながら、 $\text{TiO}_2$  よりも太陽光を吸収できる光触媒材料も報告されている(表 1)。  $\text{TiO}_2$  と価電子帯上端のエネルギーが近く、それでいてより長波長側の可視域光を吸収できることを重点におくと、ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )<sup>(29-32)</sup> が特に有用であると考えられる。これは工藤らが開発した光触媒で、光励起電子と反応しやすい試薬の水溶液中で、500 nm より短波長の光を吸収して酸素を生成することが報告されている<sup>(29)</sup>。そして、価電子帯上端のエネルギーは 2.8V(vs.SHE)程であり<sup>(26)</sup>、 $\text{TiO}_2$  と同様に水の酸化反応に対して有効なエ

エネルギー構造を持つと推測される。

表 1. 光触媒のエネルギー構造とバンドギャップ

Photocatalyst	$E_g$ / eV (Wavelength nm)	$E_{CB}$ / / V(vs.SHE)	$E_{VB}$ / V(vs.SHE)	Reference
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	3.00 (413)	-0.10	2.90	23
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	3.20 (388)	-0.30	2.90	54
WO <sub>3</sub>	2.80 (443)	0.40	3.20	55
BiVO <sub>4</sub> (Monoclinic)	2.45 (506)	0.34	2.79	30
BiVO <sub>4</sub> (Tetragonal)	2.90 (428)	0.34	3.14	56
SrTiO <sub>3</sub>	3.20 (388)	-0.3	2.90	12, 57
Rh:SrTiO <sub>3</sub>	2.48 (500)	-0.3	<b>2.18<sup>*1</sup></b>	12, 57, 58
BiCu <sub>2</sub> VO <sub>6</sub>	2.10 (590)	0.44	2.54	59
BiZn <sub>2</sub> VO <sub>6</sub>	2.40 (517)	-0.15	2.25	60
BiFeO <sub>3</sub>	2.10 (590)	0.18	2.28	61

序論で記述した光触媒に加え、過去 10 年以内に可視光照射下で酸素生成を報告した光触媒に限定して示した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(62-64)</sup>は光触媒電極での水酸化の研究に近年用いられているが、酸素生成の報告を確認できなかったため今回は除外した。また、TaON<sup>(65,66)</sup>や Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub><sup>(67,68)</sup>でも酸素生成は起こるが、その過程で表面から窒素が抜けて活性が低下する。光触媒反応中の安定性に欠けるという点で、これらの酸窒化物と窒化物も今回除外した。  
<sup>\*1</sup> 価電子帯上端ではなく、Rh(ロジウム)のドーピングにより新しく発生した電子のエネルギー順位。価電子帯上端より少し高いエネルギーを持つと状態密度の計算により推測された<sup>(59)</sup>。

前述のとおり、 $\text{BiVO}_4$  の光励起電子は水を還元するエネルギーを持たないため(表 1)、 $\text{BiVO}_4$  単体で水分解をして水素と酸素を生成することはできない。光触媒での酸素生成と同様に考えると、水素還元には伝導帯下端のエネルギーが  $0.000\text{V}(\text{vs.SHE})$  を超えなくてはならないことがその理由である。しかし、他の光触媒材料との組み合わせることで、その弱点は克服され、 $\text{BiVO}_4$  は可視光照射下で酸素生成を行う光触媒として機能できる<sup>(31)</sup>。そのため、太陽光を吸収して水を分解する為の光触媒材料として  $\text{BiVO}_4$  は研究されてきている<sup>(29-34, 69-75)</sup>。

#### 0.1.3.2.1. $\text{BiVO}_4$ での酸素生成への $\cdot\text{OH}$ の寄与

$\text{BiVO}_4$  でも、粉末を分散させた水中に光を照射することで、酸素<sup>(29)</sup>と $\cdot\text{OH}$ <sup>(76)</sup>が生成することが報告されている。そのため、この光触媒材料では、 $\cdot\text{OH}$  は酸素生成に大きく寄与する可能性がある。しかし、 $\text{BiVO}_4$  についても、今日までに酸素と $\cdot\text{OH}$  を定量的に比較して、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与を議論した報告はない。また、 $\text{TiO}_2$ <sup>(23,54)</sup>と $\text{BiVO}_4$ <sup>(30,56)</sup>では、結晶構造と構成する元素が異なるため、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与は、この 2 種の材料で異なる可能性がある。そのため、 $\text{BiVO}_4$  でも、酸素と $\cdot\text{OH}$  を定量的に比較して、 $\cdot\text{OH}$  の寄与の大きさを明確にすることは、この光触媒材料表面での酸素生成の仕組みを考えるうえで重要である。その仕組みを推測できれば、その知見は、将来的に  $\text{BiVO}_4$  の酸素生成の効率の向上に繋がる可能性があり、太陽光を利用した水分解の実現に近づくと期待される。

#### 0.1.4.本研究の目的

酸素生成機構についての定量的調査は、注目の化学種が、酸素生成に対して大きな寄与を持つか、その寄与は僅かであるかを結論付ける。そこで、本研究の主な目的の1つ目は、酸素生成に有効なエネルギー構造を有する、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{BiVO}_4$  についての、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与を調査することである。その寄与を調べるため、水を光酸化して生成する酸素と  $\cdot\text{OH}$  を定量して比較を行い、その寄与の大きさを結論する。

また、その寄与が僅かな場合、 $\cdot\text{OH}$  と酸素生成との関連を導くことで、酸素生成の効率を向上させる手掛かりになり得る。また、酸素生成機構についての情報が乏しい光触媒については、酸素生成の仕組みの一端が推測できる可能性がある。そこで、2つ目の目的として、 $\cdot\text{OH}$  と酸素生成と関連を見出すことと設定した。

さらに、可能であれば、 $\cdot\text{OH}$  と酸素生成との関連を基に、酸素生成を効率化させる為の仮説を立てて、その実証を試みることも目的に設定した。

### 0.1.5.本論文の構成

本論文は次のような構成になっている。

#### 【序章】

序論と実験の理論について記述した

#### 【第一章】

紫外光応答光触媒である、ルチル型の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )上の光酸化で生成する酸素( $\text{O}_2$ )とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の量的関係を、中性水溶液(pH6.7)で調査した。酸化反応の生成物に限定するため、紫外校照射下の  $\text{TiO}_2$  電極で、水を光酸化して発生した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量した。3 種の結晶面での調査を行うことで、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成への寄与だけではなく、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成における関連も見出した。

#### 【第二章】

第一章で見出された、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連を基に、中性水溶液(pH6.7)では、 $\text{TiO}_2(100)$ 表面の酸化反応速度が時間とともに遅くなる理由を考察した。塩基性条件であれば、その速度の低下が抑えられると仮説を立てて、(100)と、比較のための(110)の面の電極を用いて、光酸化電流の経時変化と  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を、塩基性水溶液(pH  $\geq 9.6$ )の条件で調査した。

#### 【第三章】

ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ ) 光酸化で生成する酸素( $\text{O}_2$ )とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の量的関係を、中性水溶液(pH6.7)で調査した。酸化反応の生成物に限定するため、紫外光照射下の  $\text{TiO}_2$  電極で、水を光酸化して発生した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量した。第一章のルチル型  $\text{TiO}_2$  の知見に基づき、 $\text{BiVO}_4$  表面での  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成における関連を見出した。

#### 【終章】

論文の総括

### 0.1.6.参考文献(序論)

#### 1.異常気象レポート 2014

近年における世界の異常気象と気候変動 ～その実態と見通し～ (VIII) 概要編  
平成 27 年 3 月, 気象庁,

#### 1. 気候変動監視レポート 2014

世界と日本の気候変動および温室効果ガスとオゾン層等の状況について  
平成 27 年 7 月, 気象庁,

#### 2. [http://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page23\\_001436.html](http://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page23_001436.html)

パリ協定の概要(仮訳), 平成 27 年 12 月 28 日

#### 3. 統計データでみる 日本の自然エネルギーの現状 ～電力編～

認定 NPO 法人 環境エネルギー政策研究所  
2015 年 6 月 30 日

#### 4. 佐藤勝昭, 太陽電池のキホン(イチバンやさしい理工系シリーズ)

ソフトバンククリエイティブ 株式会社, 第二刷 2011 年 12 月 1 日,  
年間の太陽エネルギー : p12-22  
太陽電池出力電圧 : p36

#### 6. エネルギー白書(2015 年度版), 経済産業省 資源エネルギー庁

世界エネルギー消費量推移 : 第二章 p159

#### 7. 水素エネルギーハンドブック, 岩谷産業株式会社,

2015 年 2 月 第 4 版

#### 8. NEDO 水素エネルギー白書

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2015 年 2 月

#### 9.NEDO 再生可能エネルギー技術白書(第二版)

再生可能エネルギー普及拡大に向けて克服すべき課題と処方箋

#### 10. 佐山和弘, 三石雄吾, Synthesiology, 2014, 7(2), 81-92.

#### 11. NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010,

平成 22 年 6 月, NEDO 燃料電池・水素技術開発部

#### 12. 野坂芳雄, 野坂篤子; 入門光触媒,

東京都図書株式会社 発行, 2004 年 9 月 25 日 第一刷,  
p95-106 : 光触媒反応

p45 : 光触媒ハンドギャップエネルギー

#### 13. 久富隆史, 堂免一成; 触媒, 2014, 56(2), 75-81.

#### 14. 三石雄悟, 加藤英樹, 工藤昭彦; 水素エネルギーシステム, 2007, 32(1), 27-32.

#### 15. X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao; Chem. Rev. 2010, 110, 6503-6570.

#### 16. R. Abe, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 11 (2010) 179-209.

17. A. Fujishima, K. Honda; *Nature* 1972, 238, 37–38.
18. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44(12), 8269–8285.
19. A. H. Boonstra, C. A. H. A. Matsuurs, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79(16), 1694–1698.
20. S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 72(1), 83–86.
21. Subject: 光の波長と色, カテゴリー: 学びの館,  
<http://mh.rgr.jp/memo/mq0032.htm>
22. Standard Solar Spectra,  
<http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>  
各波長域の光パワーは、エアマス 1.5(地表面に対する太陽光の入射角を $\sim 42^\circ$ とした時の地表面での太陽光スペクトル)のデータを用いて計算。
23. A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato,  
*J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11569–11578.
24. X. Jiang, Y. Zhang, J. Jiang, Y. Rong, Y. Wang, Y. Wu, C. Pan, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 22616–22624.
25. G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* 2011, 11, 3026–3033.
26. X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao; *Chem. Rev.*, 2010, 110 (11), 6503–6570.
27. S. J. Hong, H. Jun, P. H. Borse, J. S. Lee; *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, 34, 3234–3242.
28. S. W. Bae, S. M. Ji, S. J. Hong, J. W. Jang, J. S. Lee,  
*Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, 34, 3243–3249.
29. K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara; *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11352–11360.
30. H.-q. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi,  
*Material Research Bulletin*, 2009, 44, 700–706.
31. Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo; *J. Catal.*, 2008, 259, 133–137.
32. K. Iwashina, A. Kudo; *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 13272–13275
33. H.-C. Chen, C.-W. Huang, J. C. S. Wu, S.-T. Lin,  
*J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 7897–7903
34. *Electrochemistry*, 2014, 82(7), 614–621,  
チュートリアル電気化学測定法 第3回半導体電極の光電流-電位曲線
35. S. K. Cho, H. S. Park, H. C. Lee, K. M. Nam, A. J. Bard;  
*J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 23048–23056.
36. H. S. Park, H.-W. Ha, R. S. Ruoff, A. J. Bard.  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 716, 8–15.
37. B. Pattengale, J. Ludwig, J. Huang; *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 1421–1427.
38. P. Salvador, *Prog. Surf. Sci.* 2011, 86, 41–58.

39. R. Nakamura and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1290–1298
40. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, *Appl. Catal., A*, 2007, 325, 105.
41. J. Zhang and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 1383.
42. J. Zhang and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 10824.
43. Y. J. Hwang, A. Boukai, P. Yang, *Nano Lett.*, 2009, 9(1), 410-415.
44. M. R. Shaner, S. Hu, K. Sun, N. S. Lewis: *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 203 – 207.
45. 藤嶋昭, 相沢益男, 井上徹, 電気化学測定法(1), p139-145  
技法堂出版株式会社, 1984 年 11 月 15 日, 第 1 版, 第 1 刷
46. A.Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann, D. Bahnemann;  
*J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 2461–2465.
47. Q. Xiang, J. Yu, P. K. Wong; *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 357, 163-167.
48. K. Lv, J. Yu, K. Deng, X. Li, M. Li; *J. Phys. Chem. Solid*, 2010, 71, 519-522.
49. P. Salvador, F. Decker; *J. Phys. Chem.*, 1984, 88(25), 6116-6120.
50. Y. Nosaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama; *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 5822-5827.
- 51 V. Diesen, M. Jonsson; *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 10083–10087.
52. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross,  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, 17, 513–886.
53. J. R. Harbour, J. Tromp, M. L. Hair; *Can. J. Chem*, 1985, 63(1), 204-208.
54. L. Zhang, Y. He, Y. Wu, T. Wu; *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, 176, 1497-1504.
55. P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka; *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 1147-1152.
56. A. Kudo, K. Omori, H. Kato; *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11459-11467
57. D.E. Scaife; *Solar Energy*, 1980, 25(1), 41-54.
58. H.-C. Chen, C.-W. Huang, J. C. S. Wu, S.-T. Lin; *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 7897–7903.
59. *Material Letters* 65 (2011) 460-463
60. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, (5) G187-G190 (2006)
61. *J. Mater. Chem, A*, 2014, 2, 2922-2927
62. G. Wang, Y. Ling, D. A. Wheeler, K. E. N. George, K. Horsley, C. Heske, J. Z. Zhang, Y. Li; *Nano Lett.* 2011, 11, 3503–3509.
63. P. S. Shinde, A. Annamalai, J. Y. Kim, S. H. Choi, J. S. Lee, J. S. Jang;  
*J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 5281–5292.
64. L. Jia, P. Bogdanoff, A. Ramírez, U. Bloeck, D. Stellmach, S. Fiechter;  
*Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3, 1500434, 1-7.
65. A. Harriman, I.J. Pickering, J.M. Thomas, P.A. Christensen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (84) (1988) 2795-2806.



66. M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6968–6971.
67. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen; *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (30), 11049–11053.
68. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen; *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11049–11053.
69. K.-. Choi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 2244.
70. Y. J. Kim, B. Gao, S. Y. Han, M. H. Jung, A. K. Charlaborty, T. Kom C. Lee, W. I. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 19179.
71. A.W. Sleight, H.-y. Chen, A. Ferretti, D.E. Cox; *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14 (12), 1571–1581.
72. A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, S.-H. Wei; *Chem. Mater.* 2009, 21, 547–551.
73. W. Luo, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 5076–5081.
74. S. Obregon, G. Colon; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2013, 376, 40–47.
75. N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin; *Appl. Catal. B*, 2010, 95, 335–347.
76. J. Zhang, Y. Nosaka; *J. Photochem. Photobiol., C*, 2015, 303-304, 53-58.

## **0.2.実験理論**

### **0.2.1.電気化学実験**

光触媒の電極を用いた電気化学反応を調査する実験装置。電気化学セルとその周辺機器で構成されている。

#### **0.2.1.1.電気化学セルの構成**

電気化学セルは、3種の電極、電解液及び電解液の他にいくつか付属品で構成されている。

##### **0.2.1.1.1.作用電極**

電極反応に関わる電極の1つ目で電気化学反応の解析を行う電極<sup>(1)</sup>。電流電圧曲線や電流の経時変化の測定対象がこの電極である。本研究では、光触媒の電極がこれに当たる。

##### **0.2.1.1.2.対電極**

電極反応に関わる電極の2つ目。酸化還元反応により、作用電極と電解液の間で受け渡された電子を補償する電極<sup>(1)</sup>。酸化反応で作用電極が電解液から電子を受け取る場合、受け取られた電子と同数分、対電極は還元反応により電解液へ電子を渡す。そして、還元反応で作用電極が電解液へ電子を渡す場合、与えた電子と同数分、対電極は酸化反応により電解液から電子を受け取る。本研究では、白金(Pt)コイルをこの電極に用いた。

##### **0.2.1.1.3.参照電極**

作用電極の電極電位の基準になり電極反応には関わらない電極<sup>(1)</sup>。作用電極の近くに設置される。本研究では、銀/塩化銀(Ag/AgCl)(Type RE-1C, BAS, Inc.)の電極を用いた。

##### **0.2.1.1.4.光電気化学セル容器**

電解液を保持するための部材。光触媒電極の電気化学反応を解析するため、紫外光と可視光を透過できる容器を用いた。

##### **0.2.1.1.5.電解液**

ここでは、支持塩が溶解して、負電荷のアニオンと正電荷のカチオンが供与された水溶液を指す<sup>(1)</sup>。これらのイオンが動くことで電気を流す役割を持つ。本研究ではこの支持

塩に硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を用いた。

#### **0.2.1.1.6.イオン交換膜(付属品 1)**

光触媒の電極表面の反応を解析するには、作用電極に接する電解液のみ注目する必要がある。そこで、作用電極に接する電解液と、対電極に接する電解液とを分離するため、この膜を用いた。本研究で用いた Nafion117(Aldrich Science)は内部に水の通り道を持ち、そこはイオンのみ透過できる<sup>(1)</sup>。

#### **0.2.1.1.7.液絡(付属品 2)**

参照電極である Ag/AgCl 電極の汚染を防ぐため、参照電極と作用電極の間に導電性物質(液絡)を設置した。本研究では、リード線両端に白金の小片を電氣的に接触させたものを液絡に使用した<sup>(1)</sup>。その片方は作用電極付近に、もう片方は飽和塩化カリウム(KCl)中の Ag/AgCl 電極付近に、それぞれ設置した。

#### **0.2.1.1.8.攪拌子(付属品 3)**

電解液を攪拌して均一になるようにするための部品

#### **0.2.1.1.9.蓋付テフロンチューブ(付属品 4)**

本研究では対電極(Pt コイル)はこの中に設置された。チューブ内は作用電極と接する電解液と同じ pH の 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液で満たされた。イオン交換膜をチューブの蓋の部分に取り付け、生成物が対電極で反応することを防止した。

### 0.2.1.2.研究に使用した電気化学セル

この研究では、実験の目的に応じて、電気化学セルのタイプをその構成を変えた。電気化学セルのタイプは、以下の「A」と「B」がある。どちらの電気化学セルをどのような構成で使用したかは、各章の実験項で説明した。

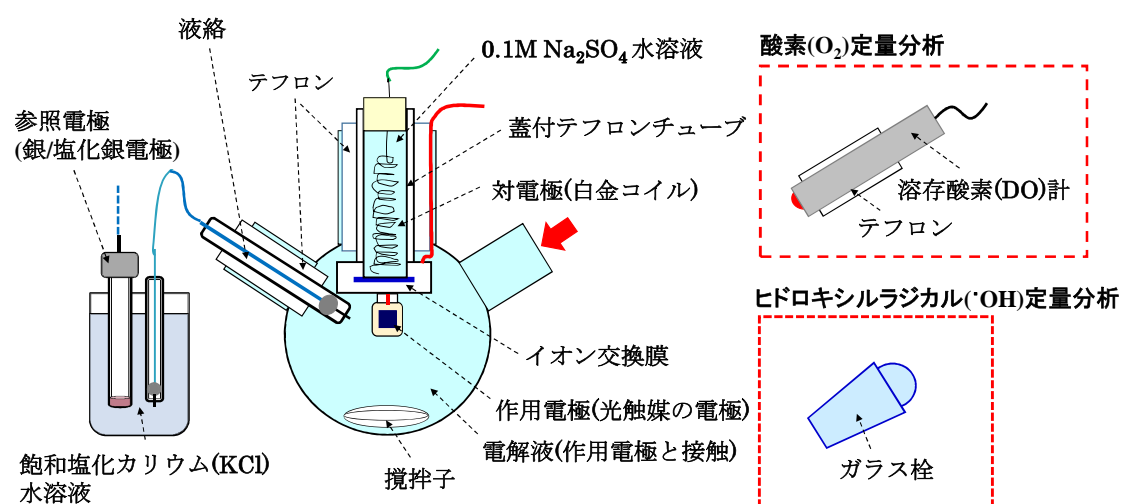


図 3. 電気化学セル A ;

セルの各パーツの説明は上記の通り。図中の赤矢印の部分は、酸素( $\text{O}_2$ )定量分析とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )定量分析で異なる。

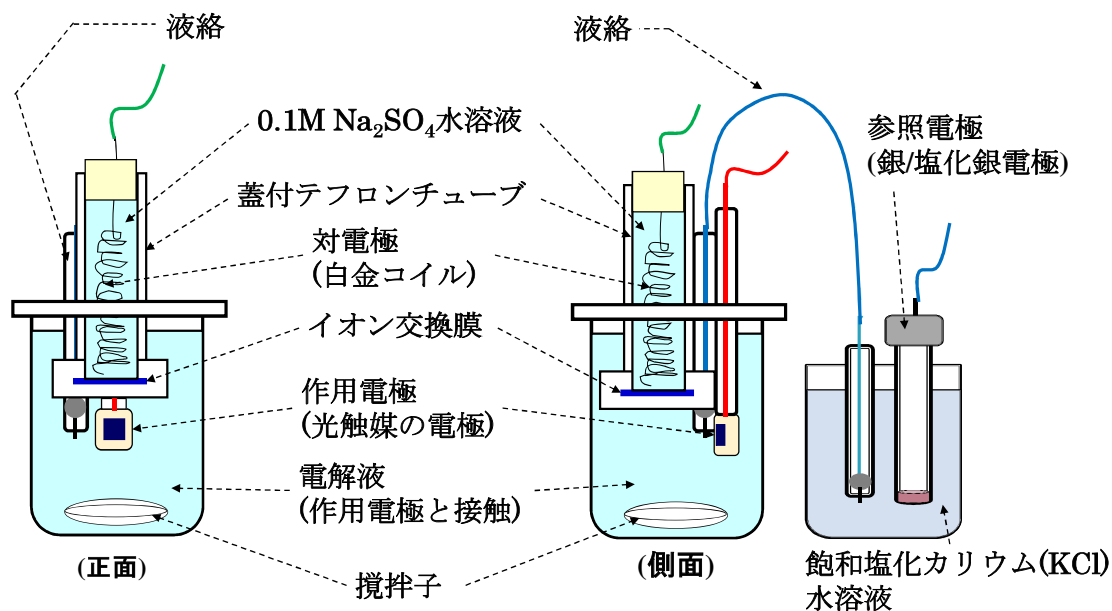


図 4. 電気化学セル B ; セルの各パーツの説明は上記の通り。

### **0.2.1.3.周辺機器**

水を光電気分解する為、電極電位を制御する装置、データを記録する機械、光源が必要になる。また、生成酸素を定量する為に、電解液中の溶存酸素の濃度を測れる機器も必要になる。

#### **0.2.1.3.1.ポテンシオスタット**

参照電極に対する作用電極の電位が常に設定値通りになるように調整する装置<sup>(1)</sup>。電極反応の電源や電流と電圧の測定も行う。

#### **0.2.1.3.2.外部レコーダー**

電気分解中の電流値測定値を記録する機器。データーロガーを用いた。

#### **0.2.1.3.3.光源**

光触媒の電極を励起光の発生源。光触媒の電極正面に設置された。

#### **0.2.1.3.4.溶存酸素(DO)計**

水の光酸化で生成した酸素の定量に使用した。

#### 0.2.1.4.光酸化電流発生の仕組み

ここでは、光触媒と光触媒の電極との反応の違いを言及した。

その後、光酸化電流が発生する仕組み、光触媒表面の酸化反応との関係を説明した。

最後に、光触媒の電極へ電極電位がどのように作用するかを述べた。

##### 0.2.1.4.1.光触媒と光触媒の電極の違い

光触媒は一定以上のエネルギーを持つ光を吸収することで、光励起正孔( $h^+$ )と電子( $e^-$ )が発生する(図5)<sup>(2)</sup>。光触媒粒子上で、光励起正孔は酸化反応、光励起電子は還元反応にそれぞれ寄与する。

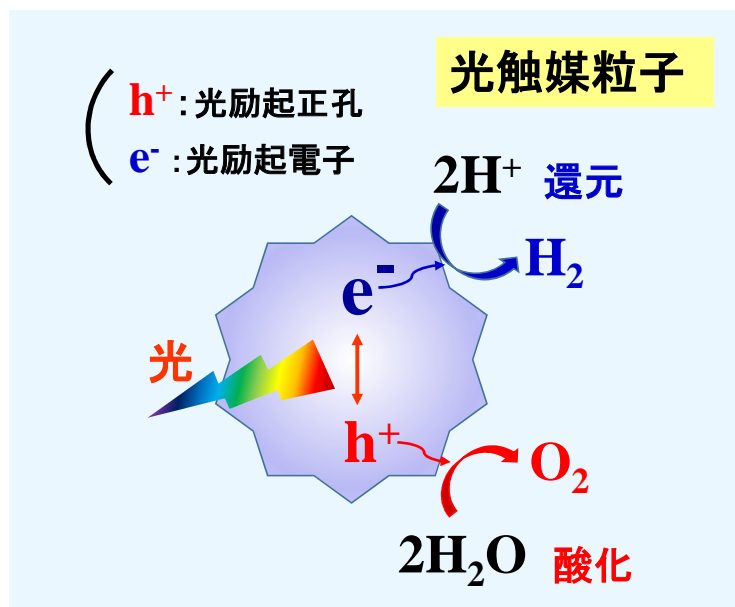


図5.光触媒粒子での酸化還元反応

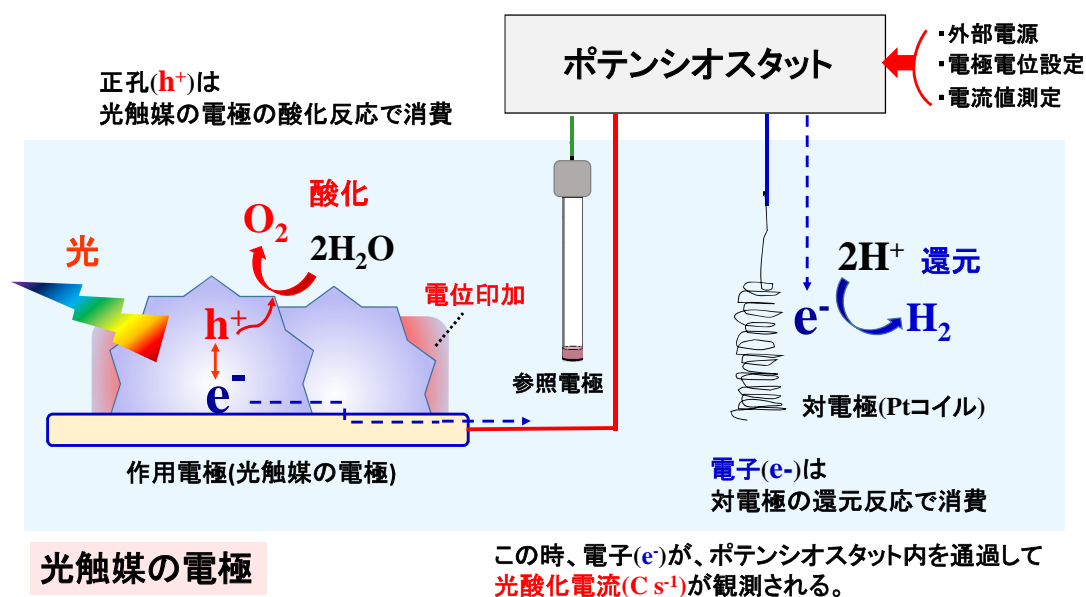


図6.光触媒の電極での酸化還元反応

光触媒の電極でも、光吸収により光励起正孔( $h^+$ )と電子( $e^-$ )が発生する(図6)<sup>(2)</sup>。この状態で、光触媒の電極に適当な電位が印加されると、光励起正孔と電子は別々の電極に移動される。図6では、光励起正孔が光触媒の電極に、電子が対電極に移動する場合を表している。この場合、光励起正孔が光触媒表面での酸化反応、電子は対電極での還元反応にそれぞれ寄与する。この時、電子がポテンシオスタット内を通過することで、光酸化電流( $C s^{-1}$ )が観測される。

#### 0.2.1.4.2.光酸化電流と光触媒表面の酸化反応速度の関係

光酸化電流は、光触媒の電極が酸化反応の過程で受け取った電子( $e^-$ )に由来する。単位時間あたりでは  $\text{mol s}^{-1}$  と表現される。これに対して、電子数と電気量の相関を示す「ファラデー定数( $\text{C mol}^{-1}$ )」を掛けると、単位時間あたりに受け取った電荷( $\text{C s}^{-1}$ )となる。これが、光酸化電流値に相当する。光酸化反応の過程で受け取った電子( $e^-$ )と、その反応物や生成物との間には一定の量論比がある(例.  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^- + \text{O}_2$ )。すなわち、光酸化電流値は、光触媒表面での酸化反応の速度に比例する。もし、光酸化電流値が時間と共に減少するならば、それは、光触媒表面での酸化反応が次第に遅くなることを示唆する。

本論文の第一章では、この関連を利用して、 $\text{TiO}_2(100)$ 面についての問題点を考察した。



#### 0.2.1.4.3.電極電位が光触媒の電極に与える作用

光触媒の電極での水分解では、電極電位は光触媒内部の電荷移動に寄与する。それは、光触媒のフェルミレベル( $U_F$ )が電極電位( $U$ )により制御されることに起因する。

図 7 は、光触媒の電極への電極電位の作用を示す<sup>(3)</sup>。この例は、電解液中で光酸化電流が発生する場合を示す。図 7(a)は、電極電位が電荷移動に寄与しない状態を示す。この電位をフラットバンド電位( $U_{FB}$ )とよぶ。 $U_{FB}$  よりも正の電極電位では、光触媒の持つ電子ドナーが電子を放出してイオン化する。このイオン化のため、光触媒内部に正電荷が取り残される。その正電荷は、水溶液中の負電荷を持つアニオンを、光触媒表面付近へ引き寄せる。その結果、光触媒表面から内部に向かって電気二重層が発生する。電気二重層の中には、光触媒表面から内部に向かい電位勾配ができる(図 7(b))。その電位勾配により、光励起正孔は光触媒表面へ、電子は光触媒内部へと、それぞれ動くための作用を得るので、光触媒表面での酸化反応が促進される。

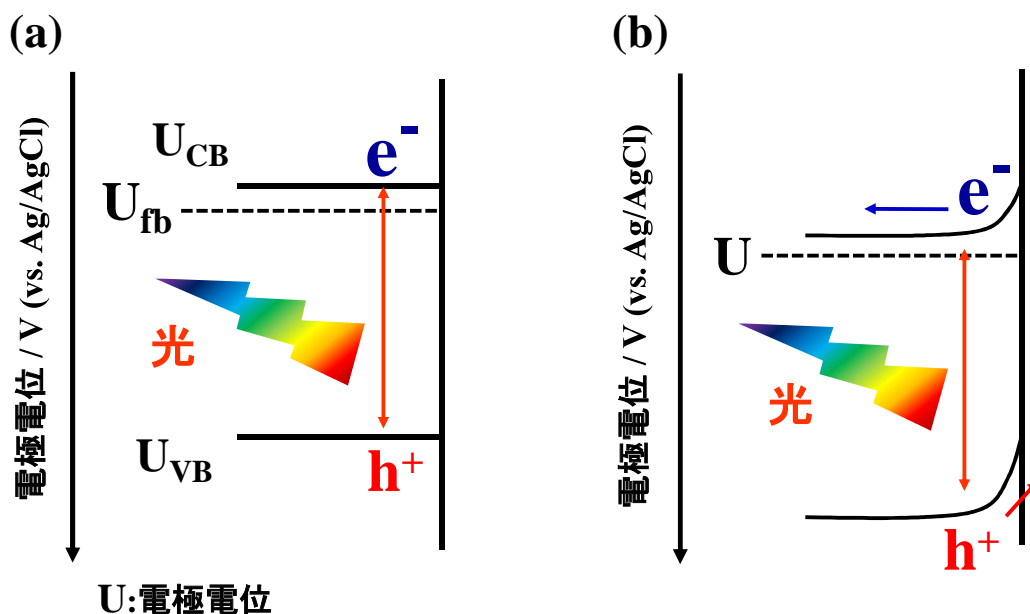


図 7. 光触媒の電極への電極電位の作用；縦軸は Ag/AgCl を基準とした電極電位。

(a) 電極電位が電荷移動に寄与しない状態

(b) 電極電位が電荷移動を促進する状態

#### **0.2.1.5.電気化学反応の測定形式**

##### **0.2.1.5.1.サイクリックボルタンメトリー**

定められた範囲内で、電極電位を一定速度で繰り返し走査する測定形式<sup>(1)</sup>。光触媒電極表面の清浄化や、表面吸着種の調査(第三章)に利用した。この走査形式で得られる電流電圧曲線をサイクリックボルタモグラムと呼ぶ。本研究では特に区別せず、電流電圧曲線と呼んでいる。

##### **0.2.1.5.2.クロノアンペロメトリー**

一定電位を印加して行う測定形式<sup>(1)</sup>。酸素( $O_2$ )やヒドロキシルラジカル( $\cdot OH$ )定量のための水光酸化で利用した。

#### **0.2.1.6.効率算出**

##### **0.2.1.6.1.電流効率**

目的の電極反応の効率を求める際に使用される。本来は、観測される電流値に対する、主目的の電極反応に由来する電流値の比で定義される<sup>(4)</sup>。本研究では、電流値を時間で積分して算出される電気量(Q)に対する比を、電流効率と定義したここでは、光触媒表面の酸化反応に起因する光酸化電流についての効率を議論している。光触媒表面の酸化反応のうち、どれほどが酸素(O<sub>2</sub>)生成やヒドロキシルラジカル( $\cdot$ OH)生成に寄与するかを議論する為に、この電流効率を活用した。

##### **0.2.1.6.2.IPCE (Incident Photon to Current Efficiency)**

光触媒電極に照射された光子数に対して、実際に光電流(本研究では光酸化電流)の発生に寄与した光子数の比で定義される<sup>(5)</sup>。本研究では%で表現した。

## 0.2.2.O<sub>2</sub> 定量

### 0.2.2.1.生成酸素定量

本研究では、水の光酸化で生成する酸素の電流効率を算出するため、酸素の定量を行った。酸素の定量法は、(1) ガスクロマトグラフィーを用いた気相での定量<sup>(6)</sup>、(2) 溶存酸素計を用いた液相での定量<sup>(1)</sup>、が考えられる。(1) のガスクロマトグラフィーでの測定感度( $\sim 10^{-12}$ g)の方が、(2) の溶存酸素計の測定感度( $\sim 0.01\text{mg L}^{-1} \times \text{電解液容量} (\sim 0.1\text{L}) = \sim 10^{-4}\text{g}$ )に比べて高い。その反面、(1) では電解液に酸素を運搬するためのキャリアガスと配管も必要になる。その結果、全体として大掛かりな装置構成となる。一方で、(2) 溶存酸素濃度の測定は大気圧下で行え、溶存酸素濃度の測定装置と電解液の容器(今回は三ツロフラスコ)を準備すればよいという簡便さがある。

(1)による酸素の精密な定量は、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率と厳密に比較を行う場合に必要である。 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が、酸素生成の電流効率に比べて非常に小さい場合には、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与は小さいため、厳密な比較は必要でなくなる。本研究では、まず (2) により、酸素生成の電流効率を概算した。その酸素生成の電流効率に比べて、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率はずっと小さいことが判明したので、(1) による精密な酸素の定量を行わなかった。

(2)の溶存酸素の測定には、「ポーラグラフ式」という酸素の還元反応を利用して定量する装置を用いた<sup>(1)</sup>。酸素の電気分解と利用した測定方法である。この装置は、電気分解のための作用電極(白金や金)とその対となる電極(銀/塩化銀電極)の2つで構成される。作用電極と試料溶液(溶存酸素濃度を測定する溶液)は、テフロン製フィルムにより隔てられている。試料溶液の溶存酸素は、その濃度に応じた速度でテフロン製フィルムを透過して作用電極まで到達する。続いて、以下の電極反応にしたがって、速やかに電気分解される。この時の電流値を基に、溶存酸素がテフロン製フィルムを透過する速度を推測できるので、そこから溶存酸素濃度を計算される。

カソード極(Pt) :  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

アノード極(銀/塩化銀電極) :  $4\text{Ag} + 4\text{Cl}^- \rightarrow 4\text{AgCl} + 4\text{e}^-$

#### 0.2.2.2.生成酸素量計算

空気で飽和した状態(DO 濃度:  $8.56\text{mg L}^{-1}$ )では、酸素はそれ以上溶解できないので、水を光酸化して生成した酸素を溶解酸素(DO)として検出できない。そのため、水を光酸化する前に、予め、電解液に窒素を 1 時間程透過して DO 濃度を低下させた。

水の光酸化での酸素生成量は、その前後での DO 濃度の差から求めた。しかしながら、電解液中の DO 濃度は、水の光酸化を行なわなくても、徐々に上昇する(図 8)。この上昇は、セルの外部からの酸素の侵入(酸素リーク)に由来すると考えられる。そのため、正味の酸素生成量を求めるのは、この酸素リークによる上昇分を推測して、補正を行わなくてはならない。そのため、以下のように、水光酸化中の酸素リークによる DO 濃度上昇速度を推測した。

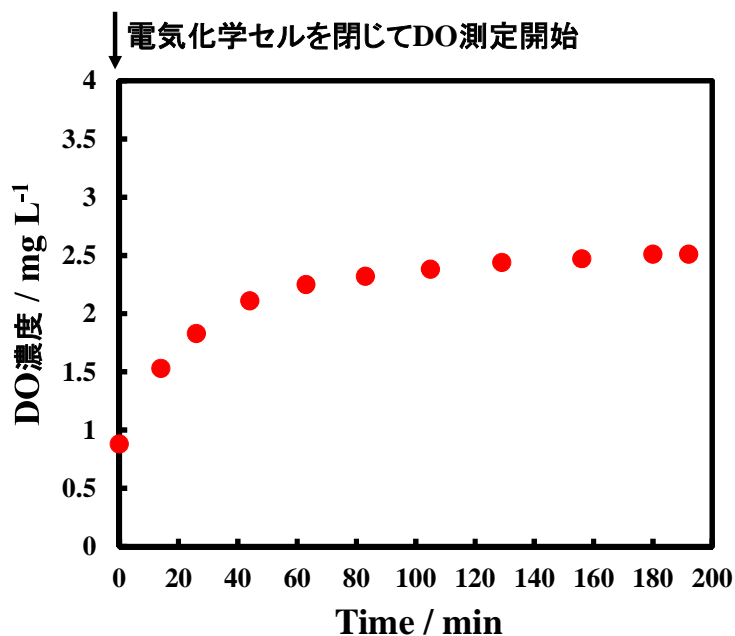


図 8. 電気化学セル内の溶存酸素(DO)濃度変化

電解液中の DO 濃度が高い程、酸素リークによる DO 濃度の上昇は緩やかになる(図 8)。これは、DO 濃度の上昇速度は次第に遅くなることを示す。そして、短時間の DO 濃度の上昇速度は一定とみなせる(図 9(a-c))。

このことから、水光酸化中の酸素リークによる DO 濃度の上昇速度( $ve.DO_{(Leak)}$ )は、水光酸化前の DO 濃度の上昇速度(図 9(b)では  $0.0022\text{mg L}^{-1}$ )よりも遅く、そして、水光酸化後の DO 濃度の上昇速度(図 9(c)では  $0.0003\text{mg L}^{-1}$ )よりも速いと推測できる。そこで、この研究では、 $ve.DO_{(Leak)}$ は水の光酸化前後の DO 濃度の上昇速度の平均値とした。

例えば、図 9 であれば、水光酸化の前( $0.0022\text{mg L}^{-1}$ )と後( $0.0003\text{mg L}^{-1}$ )の増加速度を平均すると、 $ve.DO_{(Leak)}$ は  $0.00125\text{ mg L}^{-1}$ と推測される。この上昇速度に、水光酸化の時間(10 分間)を掛けることで、水光酸化中の酸素リーク由来に由来する DO 濃度上昇( $0.0125\text{ mg L}^{-1}$ )が求まる。これを補正することで、水光酸化による正味の DO 濃度上昇を計算した。

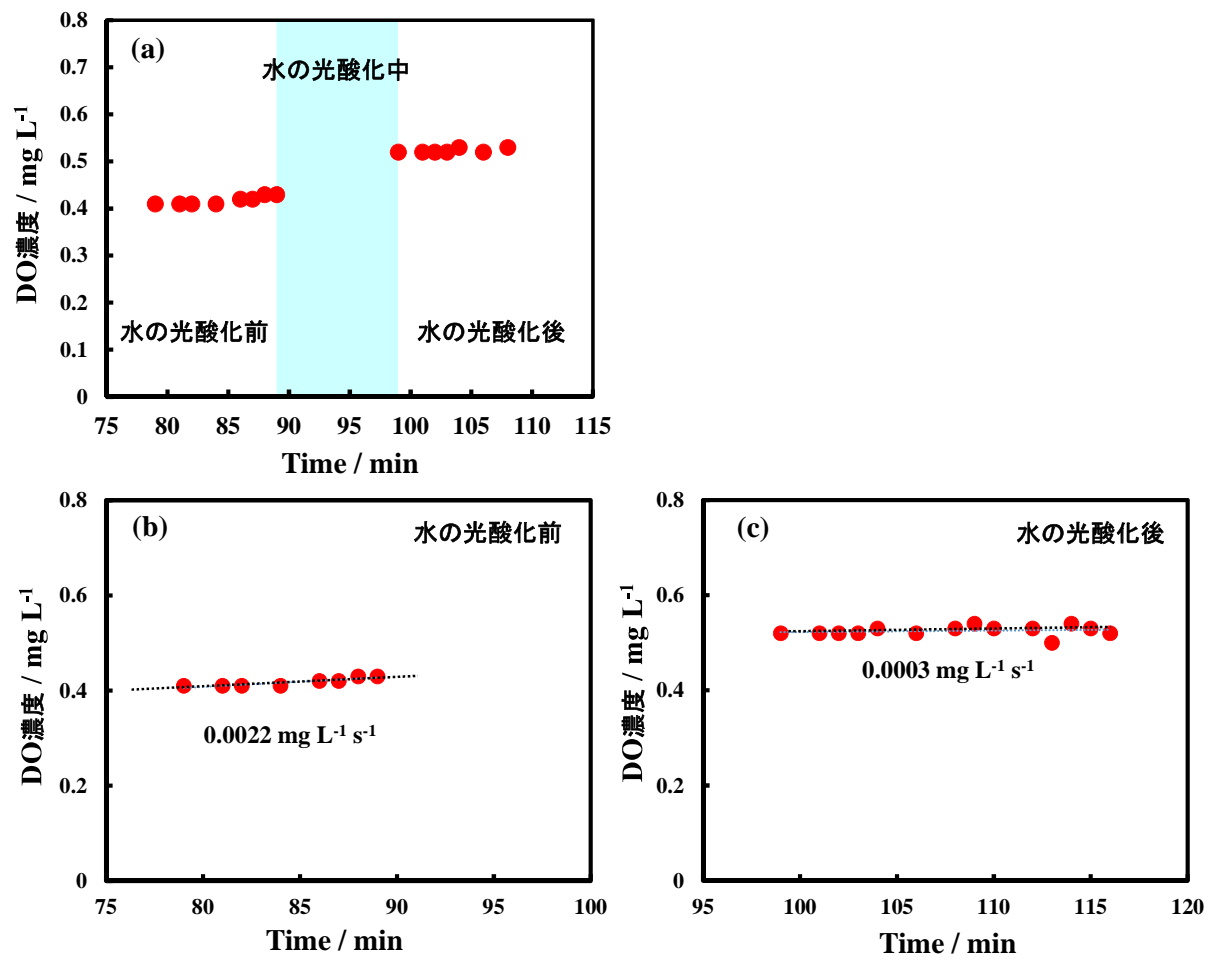


図 9. 水光酸化実験中の電気化学セル内の溶存酸素(DO)濃度変化 ;  
 (a) 水の光酸化中とその前後, (b)水の光酸化前, (c)水の光酸化後  
 これは第三章で使用した  $\text{BiVO}_4$  電極のデータ

### 0.2.3. $\cdot\text{OH}$ 定量

#### 0.2.3.1. 蛍光プローブ法によるヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の定量

水中の光触媒で発生する  $\cdot\text{OH}$  と蛍光プローブ剤との反応生成物(ヒドロキシルラジカルアダクト)の定量により、 $\cdot\text{OH}$  生成量を推測する方法。蛍光プローブ剤とその反応生成物に特定の光を照射すると、それぞれから特徴的な蛍光スペクトルが発生する。その反応生成物の濃度と蛍光の強度には比例関係がある。予め、その関係を調べておき、試料の蛍光スペクトルを測定することで、試料中の反応生成物濃度を推測することができる。さらに、その反応生成物の収率を考慮することで、蛍光プローブ剤と反応した  $\cdot\text{OH}$  量を推測できる。

#### 0.2.3.2. 蛍光プローブ剤

ここでは、研究で使用した蛍光プローブ剤とその特徴を示した。

特に、研究に関係する調整可能な濃度と化学的な安定性に注目している。生成した  $\cdot\text{OH}$  が全て蛍光プローブ剤と反応することが重要なので、その条件を得るために、濃厚なプローブ剤溶液を調整できることが重要である。そして、その pH で化学的に安定な蛍光プローブ剤として機能することも重要である。



#### 0.2.3.2.1.クマリン(中性水溶液用)

中性条件では濃厚な溶液( $\leq 10\text{mM}$ )を調整でき、化学的に安定な蛍光プローブ剤として機能する<sup>(7)</sup>。その一方、塩基性では徐々に加水分解されてオルトヒドロキシ桂皮酸 (o-クマール酸)<sup>(8)</sup>になるため、 $\cdot\text{OH}$  の蛍光プローブ剤として機能できない。そのため、本研究では中性水溶液でのみクマリンを蛍光プローブ剤として使用した。

クマリンと $\cdot\text{OH}$  の反応生成物はウンベリフェロンである。クマリンと $\cdot\text{OH}$  は図 10 に従って反応してウンベリフェロンになる。この反応の収率は後で述べるように 7% であるので、これを考慮することで、クマリンと反応した $\cdot\text{OH}$  量を推測することができる。

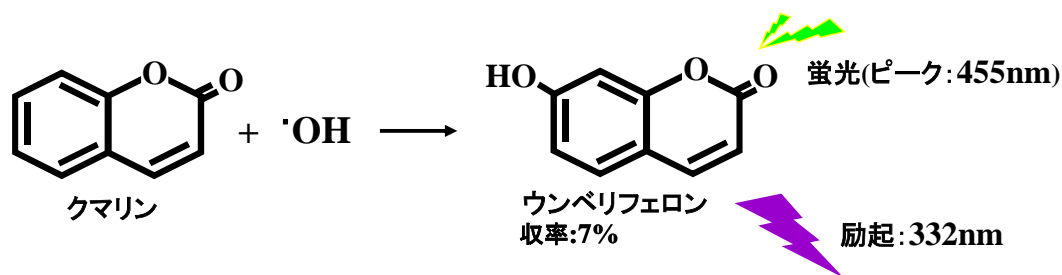


図 10. ウンベリフェロン生成反応

ウンベリフェロンの定量には、その濃度と蛍光強度の比例関係を示す「検量線」を用いる。その作成には、クマリンとの混合溶液の蛍光スペクトルを利用した。

クマリンの水溶液中に $\cdot\text{OH}$ が発生すると、 $\cdot\text{OH}$ との反応でウンベリフェロンが生成する。蛍光プローブ法では、 $\cdot\text{OH}$ との反応後も、クマリンの濃度がほぼ不変である条件で $\cdot\text{OH}$ 定量で行う<sup>\*1</sup>。そのため、その反応後には、生成したウンベリフェロンと、仕込みの量とほぼ等しいクマリンの混合溶液が得られる。この溶液中のウンベリフェロンの蛍光強度は、クマリンの影響を受ける(例、励起光の吸収など)ので、その蛍光強度と濃度との関係を導くためには、このクマリンの影響も考慮する必要がある。よって、本研究では、検量線の作成には、クマリンとウンベリフェロンの濃度が規定された混合溶液を用いた。

既報では、その混合溶液に励起光(332nm)を照射すると、クマリン(ピーク：398nm)とウンベリフェロン(ピーク：455nm)の蛍光スペクトルが重なって確認される<sup>(7)</sup>。ウンベリフェロンの蛍光スペクトルのピーク波長に注目して、クマリンのみの水溶液での蛍光強度、との差を調べることで、ウンベリフェロンの蛍光強度が推測された。

本研究では、クマリンとウンベリフェロンの他に、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (電解質)の濃度が規定された混合溶液を用いて検量線の作成を試みた。既報と同じ波長の励起光(332nm)で蛍光スペクトルを測定したところ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を含まない水溶液<sup>(7)</sup>と比べても、クマリンとウンベリフェロンの蛍光スペクトルには大きな違いは見られなかった(図 11)。

そのため、本研究では、この混合溶液中のクマリンとウンベリフェロンの励起には、既報の励起光の条件をそのまま用いた。

<sup>\*1</sup> クマリンの濃度が不変であることは、クマリンと $\cdot\text{OH}$ との化学反応の速度は一定で、 $\cdot\text{OH}$ の定量結果に影響しないことを示すからである。

ウンベリフェロンの濃度と蛍光強度との関係は、様々な濃度のウンベリフェロンを含む 0.1mM クマリンと 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶液の蛍光スペクトル(図 1 1 (a))を測定し、ウンベリフェロンのピーク(455nm)強度を濃度に対してプロットして得られた(図 1 1 (b))。

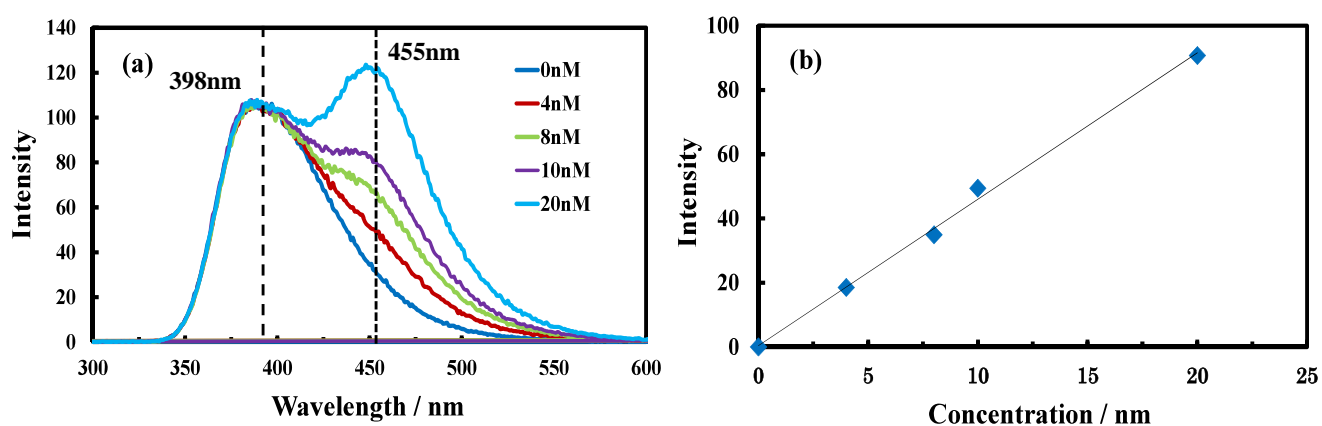


図 1 1 .(a)クマリンとウンベリフェロンの混合水溶液の蛍光スペクトルと (b) ウンベリフェロンのピーク(455nm)強度と濃度との相関：励起波長 332nm。

#### 0.2.3.2.2.テレフタル酸(TA)(塩基性水溶液用)

塩基性条件では濃厚な溶液( $\leq 10\text{mM}$ )を調整でき、化学的に安定な蛍光プローブ剤として機能する<sup>(9)</sup>。塩基性条件では不安定なクマリンに代わる蛍光プローブ剤として使用した。

TA と  $\cdot\text{OH}$  の反応生成物は 2-ヒドロキシテレフタル酸(TAOH)である。

TA と  $\cdot\text{OH}$  は図 1 2 に従って反応して TAOH になる。この反応の収率は 45%であるので、これを考慮することで、TA と反応した  $\cdot\text{OH}$  量を推測することができる。

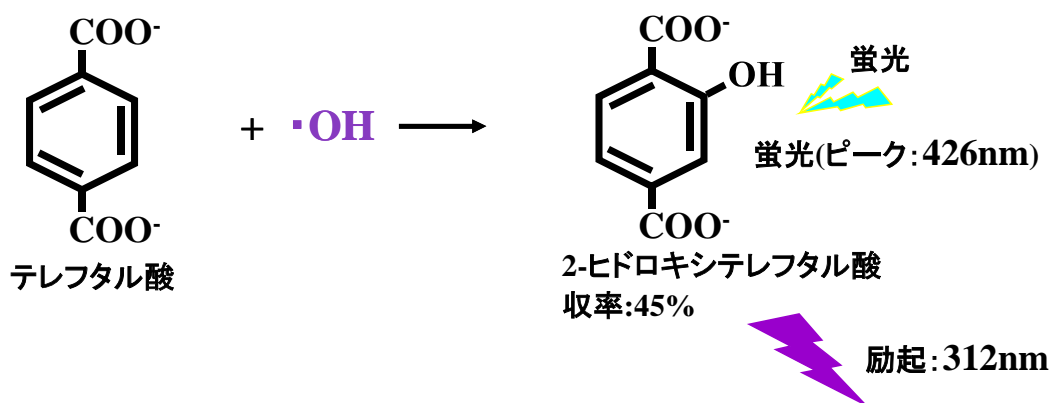


図 1 2 . TAOH 生成反応 ;

TA の  $\text{pK}_a(3.52, 4.46)^{(10)}$  と TAOH の  $\text{pK}_a(3.62, 6.47)^{(11)}$  を考慮した化学反応式。

TAOH の定量には、その濃度と蛍光強度の比例関係を示す「検量線」を用いる。その作成には、TA と水酸化ナトリウム(NaOH)との混合溶液の蛍光スペクトルを利用した。この理由は、TA を用いた場合と同じなので、説明は省略する。

既報では、その混合溶液に励起光(312nm)を照射すると、TA(ピーク : 356nm)と TAOH (ピーク : 426nm)の蛍光スペクトルが重なって確認される<sup>9)</sup>。TAOH の蛍光スペクトルのピーク波長に注目して、TA のみの水溶液での蛍光強度、との差を調べることで、TAOH の蛍光強度が推測された。

本研究では、TA, NaOH 及び、TAOH の他に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度が規定された混合溶液を用いて検量線の作成を試みた。既報と同じ波長の励起光(312nm)で蛍光スペクトルを測定したところ、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含まない水溶液<sup>9)</sup>と比べても、TA と TAOH の蛍光スペクトルには大きな違いは見られなかった(図 13)。

そのため、本研究では、この混合溶液中の TA と TAOH の励起には、既報の励起光の条件をそのまま用いた。

TA を用いた定量法(蛍光プローブ法)では、312nm の紫外線照射により TAOH から発生した蛍光(ピーク：426nm)の強度を用いて定量を行う。TAOH の濃度と蛍光強度との関係は、様々な濃度の TAOH を含む 0.1mM TA, NaOH 及び 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の水溶液 (pH12.5)の蛍光スペクトル(図 1 3 (a))を測定し、TAOH のピーク(426nm)強度を濃度に対してプロットして得られた(図 1 3 (b))。

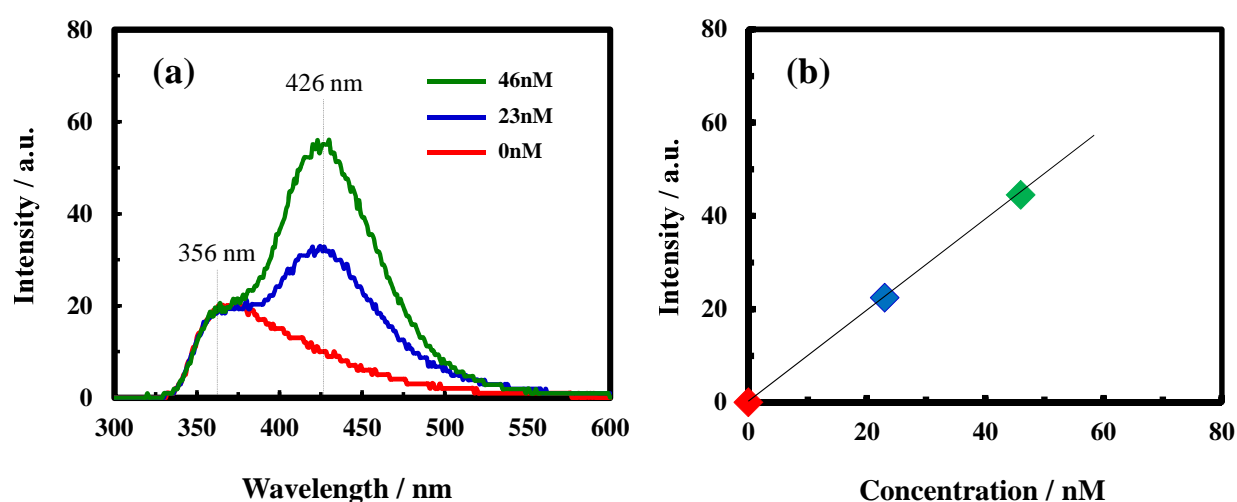


図 1 3. (a)TA と TAOH の混合水溶液の蛍光スペクトルと(b)TAOH のピーク(426nm)強度と濃度との相関：励起波長 312nm。

### 0.2.3.3.ヒドロキシルラジカルアダクトの収率の計算

反応の収率は水中の $\cdot\text{OH}$  生成量と蛍光プローブ剤のラジカルアダクトの生成量とを比較して推測される。水中に放射線を照射するとそのエネルギー100eV あたり、2.2 個の $\cdot\text{OH}$  が得られる<sup>(12)</sup>。これは G 値(ジー値)と言い放射線照射下で起こる化学反応の収率を示し線源や pH などに依存しない。上の反応は  $G(\cdot\text{OH})=2.2$  と表現される。

1.0mM クマリン水溶液(pH6.5)に放射線を照射した時のウンベリフェロンの G 値は  $\sim 0.015$  と算出された<sup>(13)</sup>。これは水中に生じた $\cdot\text{OH}$  はクマリンと反応し、そのうちの  $(0.015/2.2) \times 100 = \sim 7(\%)$  がウンベリフェロンとして検出されることを示す。このようなウンベリフェロンの反応収率から $\cdot\text{OH}$  の濃度が計算される。

また、0.1mM TA 水溶液(pH9.6) に放射線を照射した時の TAOH の G 値は 0.99 と算出された<sup>(14)</sup>。この値は 1.0mM でもほぼ同一( $G(\text{TAOH})=0.98$ )。一方、pH12.75 での G 値は 0.88 と見積もられた<sup>\*1</sup>。pH9.6 と大きな差はないので、本研究の pH12.5 での $\cdot\text{OH}$  定量には近似的に pH9.6 のものを利用した。ウンベリフェロンと同様に考えると、TAOH の収率は  $(0.99/2.2) \times 100 = \sim 45(\%)$  と推測される。

$\cdot\text{OH}$  生成量は、これらの収率を基に計算を行った。

<sup>\*1</sup> この G 値低下は、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{pKa}(11.9)^{(15)}$  を考慮すると、pH12.75 では $\cdot\text{OH}$  よりも  $\text{O}^-$  の方が優勢であることに起因すると考察した。

#### 0.2.3.4. $\cdot\text{OH}$ 定量

図 2 と図 4 のヒドロキシルラジカルアダクトの蛍光強度と濃度の関係は、蛍光プローブ剤濃度を 0.1mM で固定して調査した。一方で、電解液中には  $\cdot\text{OH}$  が全て蛍光プローブ剤と反応するように、 $\geq 0.1\text{mM}$  の濃厚な溶液を使用した。そのため、電解液をそのまま蛍光測定に掛けると、蛍光プローブ剤濃度の違いによる影響が出る。

そこで、本研究では、電解液中の蛍光プローブ剤濃度を、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液や  $\text{NaOH}$  水溶液(TA を用いた場合)を用いて希釈して調整した「測定用溶液」の蛍光スペクトルを測定した。これにより、試料溶液中のヒドロキシルラジカルアダクトの濃度が見積もられるので、電解液を希釈した時の倍率を基に、反応で用いた電解液中のヒドロキシルラジカルアダクトの濃度を計算した。

試料溶液に、クマリンを用いた場合、クマリン濃度が 0.1mM、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度が 0.1M となるように、電解液を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液で希釈して調整した。一方、TA を用いた場合、 $\cdot\text{OH}$  定量は、pH9.6 と pH12.5 で行ったが、いずれの pH の電解液も、この試料溶液に調整してから蛍光スペクトルを測定した。すなわち、TA 濃度が 0.1mM、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度が 0.1M の水溶液(pH12.5)となるように、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液や  $\text{NaOH}$  水溶液で希釈して蛍光測定用溶液を調製した。



#### 0.2.4. XRD 測定

本研究では、X 線回折法を結晶性物質の同定に用いた<sup>(16)</sup>。結晶性の物質に X 線を照射すると、結晶格子面上の原子により散乱されて回折 X 線が発生する。その原子ごとの回折 X 線は、結晶格子面の間隔( $d$ )、結晶格子面への X 線の入射角( $\theta$ )と反射角( $\theta$ )、X 線波長( $\lambda$ )がブラッグの条件( $2d\sin\theta=n\lambda$ )を満たす場合、互いに強め合うように干渉する。こうして得られる回折 X 線のパターンは、結晶ごとに固有なので、試料と既知の物質のパターンを比較することで、試料の同定ができる。

粉末で用いられる  $2\theta/\theta$  の走査形式では、X 線入射角と検出器の両方を走査する<sup>(17)</sup>。この形式では、X 線の入射角は大きく、数～数百  $\mu\text{m}$  の深さの情報が得られる。そのため、測定試料が薄膜(数百  $\text{nm}$ ～数  $\mu\text{m}$ )の場合には、試料中を X 線が透過する距離が短いので、強度の強い回折 X 線を得ることが困難である。

一方で、 $2\theta$  という走査形式では、X 線の入射角を水平に近い一定角度( $\alpha$ )に固定して、X 線検出器のみを走査する<sup>(17)</sup>。これにより、試料中の X 線が透過する距離が長く、発生する回折 X 線の強度が強くなる。これにより、結晶構造の同定に有利になる。

本研究では、入射角を  $0.5^\circ$  に固定した入射 X 線( $200\text{kV}$ ,  $40\text{mA}$ )を用いて、XRD パターンを測定した。

### 0.2.5.吸収スペクトル算出

光触媒による光吸収の波長依存性を表したものの。その光触媒材料がどの波長で応答するかを考える際の指標の一つである。本研究では、可視光域だけに注目しているので、可視光吸収スペクトルと呼んでいる。それは、吸光度の波長依存性で表現される。Lambert-Beer の法則によると、吸光度は入射光強度( $I_0$ )に対する透過光強度( $I$ )の比である透過率( $T$ )により計算される(式 1)<sup>(6)</sup>。

$$\text{吸光度(Absorbance)} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1)$$

もしも、物質が無色透明で滑らかな物質であれば、光吸収による反射率の変化、光散乱の影響を無視できるので、上記の手法での計算が適用される。しかし、光を吸収する材料ならば、吸収波長域では反射率の減少が起こる。そして、試料が本当に滑らかであるかは不明である。そのため、吸光度の算出には、光の反射を考慮すべきである。

本研究では、試料表面での光の反射や散乱も考慮するため、積分球(ISR-3100, Shimadzu)という、粉末の吸収スペクトルを測定するための器具を用いた。この器具の内部には白色の硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )がコートされており、試料を透過、反射又は散乱した光は、この白色コートにより繰り返し反射されて回収される。標準物質( $\text{BaSO}_4$ )の反射率を 100%とした時の相対値として、試料の透過率と反射率が測定される。

図 14 にその測定の様子を示した<sup>(18)</sup>。積分球を用いた透過率(図 14 (b))と反射率(図 14 (c))の測定では異なる位置に試料を設置した。

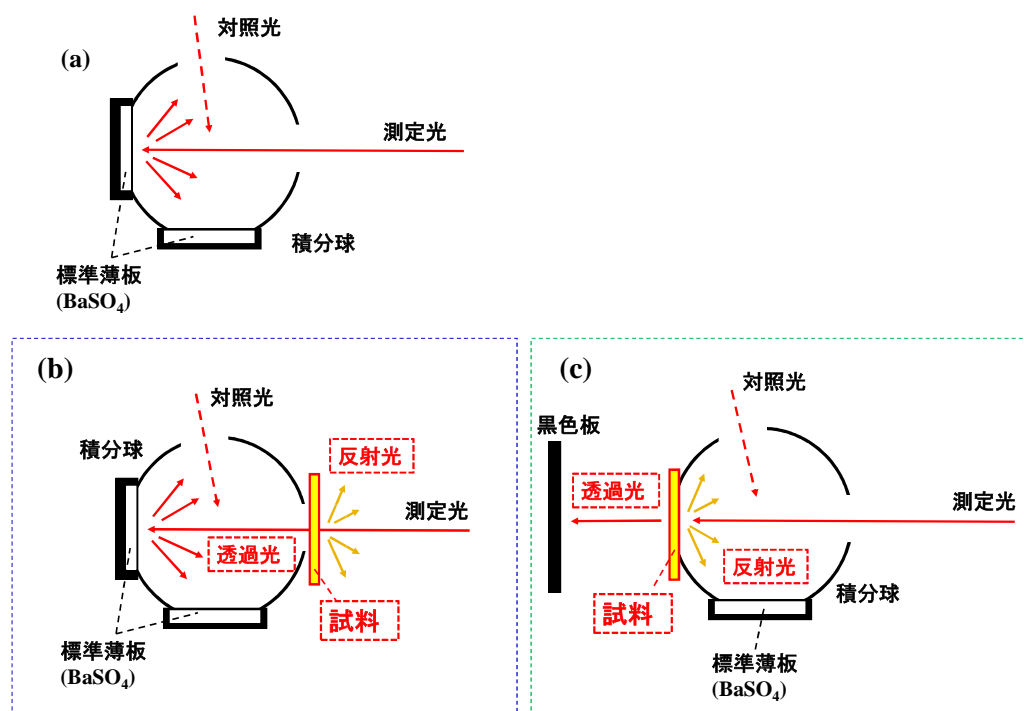


図 14.(a)積分球を用いた試料の(b)透過率と(c)反射率の測定

Lambert・Beer の法則は、光の反射を考慮していないならば、透過率(T(%))と反射率(R(%))の両方を考慮する次のようになる。

$$\text{吸光度(Absorbance)} = -\log\{(T + R) \times 0.01\} \quad (2)$$

本研究では、この式 2 に基づいて吸光度を計算した。

### 0.2.6.参考文献（実験理論）

1. 藤島昭, 相沢益男, 井上徹, 電気化学測定法(1),  
技法堂出版株式会社, 1984 年 11 月 15 日, 第 1 版, 第 1 刷  
p6-9: 作用電極, 対電極,  
p36-38: 電解液,  
p53-64: ポテンシオスタット,  
p89-97: 参照電極  
p97-98: 液絡  
p120-121: イオン交換膜  
p150-156: サイクリックボルタモメトリー  
p233-234: 溶存酸素計
2. 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒,  
東京都図書株式会社 発行, 2004 年 9 月 25 日 第一刷,  
p95-106: 光触媒反応  
p52-55: 光触媒の電極
3. *Electrochemistry*, 2014, 82 (6), p507-513  
チュートリアル電気化学測定法, 第二回 半導体電
4. 第 4 版 電気化学便覧, p268, 昭和 60 年 1 月 25 日発行  
社団法人 電気化学協会 編集, 丸善株式会社 発行
5. H. Nathan, V.C. Holmberg, B.A. Korgel, C.B. Mullins,  
*J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), p. 6459
6. 芝哲夫(監修), 機器分析の手引き,  
株式会社東京化学同人, 2008 年 3 月 1 日, 第 2 版, 第 14 刷  
第二巻 p14: ガスクロマトグラフィー  
第一巻 p116: 吸光度
7. J. Zhang, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (20), 10824–10832.
8. F. Feigl, H. E. Feigl and D. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 4162.
9. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, *Appl. Catal., A*, 2007, 325, 105.
10. T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, R. P. Msddigapu, C. Minero and D. Vipne,  
*J. Photochem. Photobiol., A*, 2011, 222, 70.
11. S. E. Page, W. A. Arnold, K. McNeill, *J. Environ. Monit.*, 2010, 12, 1658-1665.  
Electronic supporting information (EIS)
12. ショパン・リルゼンツイン・リュードベリ, 放射化学, 180-185,  
丸善株式会社, 平成 17 年 1 月 15 日,
13. G. Louit, S. Foley, J. Cabillic, H. Coffigny, F. Taran, A. Valleix, J. P. Renault, S. Pin,

- Radiat. Phys. Chem. 2005, 72, 119-124.
14. R. W. Matthews, Radiat. Res., 1980, 83, 27.
15. B. Pastina, J. A. LaVerne, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9316-9322.
16. 加藤誠軌, セラミックス基礎講座 3 X線回折分析, p91-102  
株式会社 内田老舗保, 1990年4月20日, 第1版
17. M. Bouroushian, T. Kosanovic, Crystal Structure Theory and Application, 1, 2012, 35-39.
18. <http://www.an.shimadzu.co.jp/uv/support/fag/op/solid.html>  
分光光度計付属品説明, 株式会社島津製作所

# 第一章

## ルチル型酸化チタンでの

## 酸素生成に対するヒドロキシルラジカルの寄与

### (要旨)

紫外光応答光触媒である、ルチル型の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )上の光酸化で生成する酸素( $\text{O}_2$ )とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の量的関係を、中性水溶液(pH6.7)で調査した。酸化反応の生成物に限定するため、紫外校照射下の  $\text{TiO}_2$  電極で、水を光酸化して発生した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量した。 $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の生成の関連を考察するため、(100), (110)及び、(001)の単結晶板の電極を用いた。 $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の生成量と、水の光酸化反応に由来する光酸化電流値より、電流効率を算出した。これは、 $\text{TiO}_2$  表面の光酸化反応のうち、 $\text{O}_2$  生成反応や  $\cdot\text{OH}$  生成反応の占める割合を指す。この比較により、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成の量的な寄与を推測できた。その結果、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のいずれの結晶面の電極でも、光酸化反応は水酸化による  $\text{O}_2$  生成由来であるが、その過程で  $\cdot\text{OH}$  は、ほぼ生成しないことが判明した。 $\cdot\text{OH}$  の中間体としての寄与は僅少であるが、結晶面に依存性を示した。この結晶面依存性や過去の報告を踏まえて、 $\text{O}_2$  生成における  $\cdot\text{OH}$  の関連を議論した。提案した  $\cdot\text{OH}$  生成機構は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の  $\text{O}_2$  生成における問題点と、それを解決するための手掛かりを示した。

## 1.1. 諸言

酸素( $\text{O}_2$ )生成の機構は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )をモデルとして詳細に調査されてきた。その歴史は長く、ホンダ氏と藤島氏らが、 $\text{TiO}_2$  電極による光電気化学的な  $\text{O}_2$  生成を示されて以来、40 年近く続いている<sup>(1-5)</sup>。これまでの研究により、水の光酸化の様々な生成物が検出されてきた。それを基に酸素生成の機構が議論されてきた。その結果、 $\text{TiO}_2$  上の酸素生成の機構として有力な説が 2 つにまで絞られた。この 2 つの機構で異なるのは、酸素生成に不可欠な酸素-酸素( $\text{O-O}$ )結合が形成する過程である。

初めに提案されたのは、ヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )生成を経由した機構である<sup>(6)</sup>。 $\cdot\text{OH}$  同士が反応して過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )になることで  $\text{O-O}$  結合が形成される。かつては、 $\text{TiO}_2$  上の化学吸着水( $\text{Ti-OH}$ )の光酸化で生成すると考えられてきた。その後、 $\text{Ti-OH}$  の酸素は  $\text{TiO}_2$  で光酸化できないことが、紫外線光電子分光法(UPS)により明らかになり<sup>(7)</sup>、そのため、現在では、この過程での生成が疑われている。しかし、確かに  $\cdot\text{OH}$  の生成は蛍光プローブ法<sup>(8-12)</sup>や電子スピン共鳴(ESR)法<sup>(13)</sup>により確認されているので、 $\cdot\text{OH}$  生成機構は不明であるが、酸素生成の中間体として寄与する可能性は残った。また、化学吸着した過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )が電気化学的に検出されたことも<sup>(14)</sup>、この機構が考えられていた理由である。

最近では、 $\text{TiO}_2$  の FT-IR 測定<sup>(15)</sup>を基に、別の機構が提案されている。その機構では、 $\text{O-O}$  結合は、 $\text{TiO}_2$  表面の橋かけ構造( $\text{Ti-O-Ti}$ )が水の求核付加を伴って酸化することで、表面上に形成される<sup>(16-17)</sup>。その  $\text{O-O}$  結合を含む構造はペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )と呼ばれる。この構造は、水中の  $\text{TiO}_2$  粒子に紫外線を照射することで確認された<sup>(15)</sup>。また、それは化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  とみなせるため、過去に、電気化学的に検出された化学吸着  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>(14)</sup>は、この  $\text{O-O}$  形成機構を経ている可能性が疑われた。この説では、 $\cdot\text{OH}$  は生成しないはずであるが、前述のように  $\cdot\text{OH}$  生成は確認されている<sup>(8-13)</sup>。

上記の 2 つの機構において、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成への寄与が異なることを示唆する。前者

の $\cdot\text{OH}$ を経由する説では、 $\cdot\text{OH}$ は $\text{O-O}$ 結合形成に重要なので、 $\text{O}_2$ 生成の重要な中間体となる。一方、後者の $\text{Ti-O-Ti}$ 構造の酸化を経由した $\text{O-O}$ 結合の形成に $\cdot\text{OH}$ は必要ないので、 $\cdot\text{OH}$ は $\text{O}_2$ 生成過程の副生成物と扱われる。 $\cdot\text{OH}$ の $\text{O}_2$ 生成への寄与が大きいとか否かは、水の光酸化で生成する $\text{O}_2$ と $\cdot\text{OH}$ を定量することで判断できる。しかしながら、これまで、これらの定量的な比較についての調査は報告されてはいない。

本研究では、 $\text{TiO}_2$ で水を光酸化して生成する $\text{O}_2$ と $\cdot\text{OH}$ を定量して比較を行い、中間体としての寄与の大きさを結論した。 $\text{O}_2$ 生成量は、 $\text{O}_2$ が水に溶解することを利用して、溶存酸素濃度の変化を測定して定量した<sup>(18)</sup>。そして、 $\cdot\text{OH}$ 生成量は、水に溶解する蛍光プローブ剤との反応生成物を定量することで推測した<sup>(13, 18-22)</sup>。

$\text{TiO}_2$ の研究では「ルチル型」と「アナターゼ型」の2種が良く利用されている<sup>(23-30)</sup>。過去に、この2種の $\text{TiO}_2$ の酸素生成の活性を比較した報告がある<sup>(29)</sup>。その報告によると、 $\text{TiO}_2$ の光励起電子と効率良く反応する銀イオン( $\text{Ag}^+$ )の溶液中で、 $\text{TiO}_2$ 粉末に紫外光を照射すると、ルチル型の酸素生成の速度は、アナターゼ型を上回ることが示された。その理由は、ルチル型の方がアナターゼ型よりも、化学吸着した過酸化水素( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )が生成しやすいため<sup>(30)</sup>、それに続く、酸素への酸化が効率良く起こりやすいと考察される。よって、本研究では、より酸素生成の活性が高いと考えられる「ルチル型」の $\text{TiO}_2$ について、 $\cdot\text{OH}$ と酸素の定量を行うことにした。

$\cdot\text{OH}$ の酸素生成への寄与を調べるには、水の光酸化反応による生成物に限定する必要がある。光触媒粉末の分散系では、光触媒表面では酸化と還元反応が起こるので、得られる生成物がどちらに由来するか区別ができない。そこで、本研究では、 $\text{TiO}_2$ の電極を用いて、光電気化学的な解析を行うことにした(詳細は、「第0章」に譲る)。紫外光照射下で、 $\text{TiO}_2$ 電極に電極電位を掛けると、光励起正孔は $\text{TiO}_2$ 表面で、光励起電子は対電極表面で、それぞれ酸化と還元反応に寄与する。これにより、 $\text{TiO}_2$ 表面では酸化反応のみ起こるので、光酸化反応の生成物のみ捕集し、その反応を解析できる。加えて、



計測された電流値を基に、光酸化反応の速度を見積もることもできる。

また、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与が小さいならば、酸素生成への寄与が大きいのは他の生成過程であり、 $\cdot\text{OH}$  はその生成過程での副生成物と予想される。その予想が正しい場合、酸素生成の中間体のいずれかが、 $\cdot\text{OH}$  生成と酸素生成の両方に関与していることになる。その場合、その中間体において、 $\cdot\text{OH}$  の生成と、酸素生成へ向かう反応は競争して起こることになる。このことは、酸素生成が起こりにくい条件では  $\cdot\text{OH}$  は生成し易く、逆に、酸素生成が起こり易い条件では  $\cdot\text{OH}$  は生成しにくい、ということを示唆する。 $\cdot\text{OH}$  は酸素生成のどの中間体で発生するかが判れば、 $\cdot\text{OH}$  生成を調査する事で、その光触媒上での酸素生成は、どのような条件下で起こりにくくなり、それはどのような仕組みなのか、を推測する手掛かりになり得る。そのため、 $\text{O}_2$  生成と  $\cdot\text{OH}$  生成の関連付けも重要である。

その関連付けは、光触媒表面の構造が  $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の生成にどのように寄与するかという情報があれば行いやすい。そこで本研究では、結晶配向性の高いルチル型  $\text{TiO}_2$  の (100), (110) 及び (001) の面の単結晶基板の電極を用いて、 $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の生成を行った。図 1 にルチル型  $\text{TiO}_2$  の結晶構造モデルを示した<sup>(31)</sup>。図の暗い球はチタン(Ti)、白い大きな球は酸素(O)をそれぞれ表している。バルクではチタンに対して酸素が 6 配位している。この結晶構造の (100), (110) 及び (001) の面が露出した場合、チタンに対する酸素の配位数が異なるなど、その表面構造は若干異なる(図 2)<sup>(32)</sup>。この構造の違いは既に判っているため、 $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の定量結果と照らし合わせることで、結晶面依存性の議論が可能になる。

この第一章を通じて  $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の量的な関係が示された。この章の終盤では、 $\text{O}_2$  生成と関連付けた  $\cdot\text{OH}$  生成の機構を議論した。その機構はこの結晶面の構造の違いや過去の報告により支持されている。

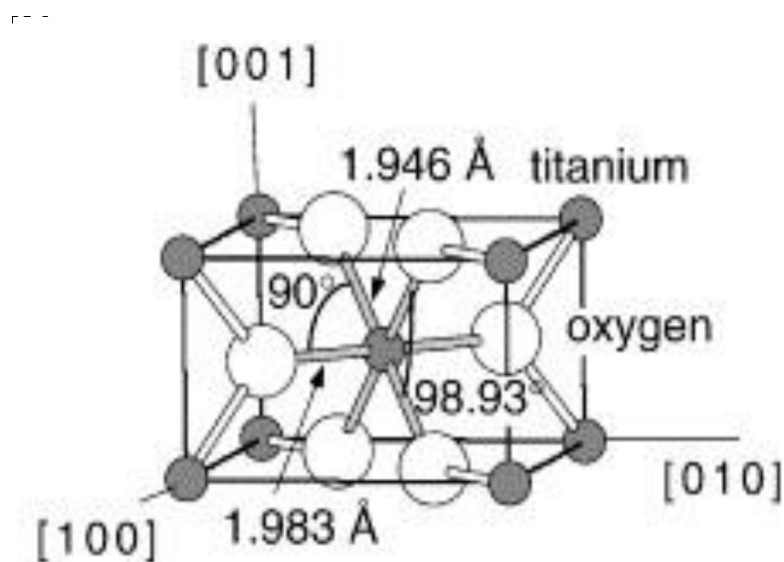


図 1.ルチル型  $\text{TiO}_2$  の結晶構造モデル<sup>(31)</sup>

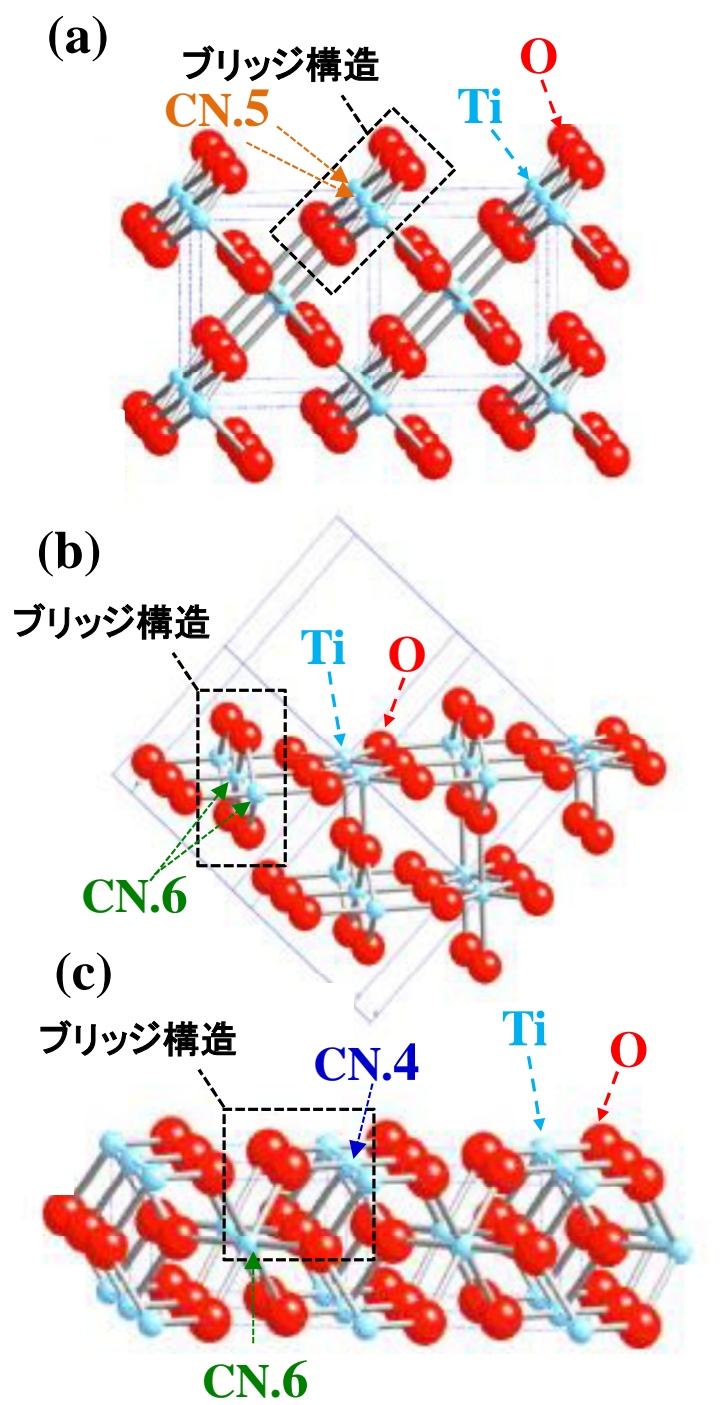


図 2. ルチル型  $\text{TiO}_2$  の表面構造<sup>(32)</sup>; (a) (100), (b) (110), (c) (001),  
CN.4~6:ブリッジ構造(Ti-O-Ti)での  $\text{TiO}_2$  由来の酸素のチタンへの配位数

## 1.2.実験

### 1.2.1.試薬・溶媒

硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Nacalai Tesque, Inc.)、ウンベリフェロン(7-ヒドロキシクマリン, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd )及び、クマリン(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd)は、購入したものをそれ以上の精製を行わずに使用した。実験に用いた全ての溶液は、Milli-Q で清浄化された超純水を用いて調整した。

### 1.2.2.酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )単結晶

#### 1.2.2.1.単結晶電極の作製

(100)、(110)及び(001)に配向したルチル型  $\text{TiO}_2$  の単結晶板(10mm×10mm×1mm)は、Nakazumi Crystal Laboratory Co. より購入した。単結晶板の導電性を向上させるため、アルゴンで希釈された 0.5%水素ガス(Sumitomo Seika Chemical Co., Ltd.)で満たされた環状炉の中で、700°C で 6 時間加熱した<sup>(33)</sup>。 $\text{TiO}_2$  単結晶電極作製のため、単結晶板を約 1/4 の寸法に切断後、その背面にリード線をはんだにより取り付けた。続いて、単結晶板の表面以外を耐水性のエポキシ樹脂により覆い隠した。

#### 1.2.2.2.電気化学的清浄化

$\text{TiO}_2$  単結晶電極での電気化学的調査を行う前に、表面を電気化学的に清浄化させた。その清浄化操作では、0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH6.7)中でのサイクリックボルタモグラム(CV 曲線)を描き続けた。この曲線は、-0.9 と 1.8 V (vs Ag/AgCl)の領域で、電極電位を 50 mV  $\text{s}^{-1}$  の速度で繰り返し操作することで得られた。

#### 1.2.2.3.平坦さと結晶配向性の調査

単結晶表面の平坦さと結晶配向性は、上記の電気化学的な清浄化の後に確認した。単結晶の平坦さは、Nano Navi (SII technology, Inc.) の DFM タッピングモード (Scan frequency:1.00Hz, needle: SI-DF3R (100)) を用いた、原子間力顕微鏡(AFM)の画像撮影により確認した。その結果、いずれの結晶面でも、その表面は傾斜角  $\leq 5^\circ$  のほぼ平坦に近い構造であることが判った(AFM 像は掲載していない)。

そして、結晶配向性の調査は、FE-SEM (SU-8230, Hitachi)を用いて、単結晶板の電子後方散乱回折(EBSD)のパターンの測定で行った。いずれの結晶面でも、独特な電子性回折像(菊池パターン)が確認された。同じ単結晶上で電子線の照射位置を変えても、同様なパターンを得ることができ、単結晶表面の結晶配向性は統一されていることを示唆する。それらのパターンを利用して、配向する結晶面を計算により推測すると、単結晶の結晶配向性に等しいことが判った。すなわち、(100)面に配向した単結晶の表面も、同じく(100)面に配向していること、そして、他の2種の単結晶でも同様であることが判明した(菊池パターンとマッピングデータは掲載しない)。

### 1.2.3.水の光酸化と生成物の定量

#### 1.2.3.1.水の光酸化

O<sub>2</sub> と  $\cdot$ OH の定量は、手作りの「電気化学セル A」で水を光酸化することで行った。このセルでの作用電極に TiO<sub>2</sub> 単結晶電極を用いた。セルの他の電極や構造の詳細な説明は「第0章」に譲る。水の光酸化における、電位の印加や電流値測定は、ポテンシオスタット(HSV-100, Hokuto Denko, Inc.)とデータロガー(Type GL200, Graphtec Co.)により行った。光酸化電流の発生は、作用電極に電極電位を印加した状態で、LED 灯(Model L10561, Hamamatsu Photonics)の紫外光(365nm)を照射することで行った。電気化学セル A における作用電極への紫外線の照射光パワー(7.0 mW cm<sup>-2</sup>)は、パワーメーター(TQ8210 and Q82017A sensor, Advantest Co.)を用いて測定された。電気化学セル容器による紫外光吸収を考慮するため、照射光パワーの測定は電気化学セルの空容器を介して行った。紫外光パワーが 7.0mW cm<sup>-2</sup>以上では、より大きな光酸化電流が発生するが、電極表面に気泡の発生が見られた。この気泡は O<sub>2</sub> であると疑われ、O<sub>2</sub> 定量に支障をきたすと予想した。そのため、本研究では照射光パワーを 7.0 mW cm<sup>-2</sup>に設定した。

#### 1.2.3.2.O<sub>2</sub> 定量

O<sub>2</sub> 定量の場合には、電気化学セル A に溶存酸素(Dissolved oxygen=DO)計(MO128, Mettler Toledo, Inc.)を取り付けた。電解液中の溶存酸素濃度変化を測定することで、O<sub>2</sub>

を定量した。水の光酸化前に、溶存酸素計を取り付けた電気化学セルを 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(105mL)で満たしてセル内部の気泡を取り除いた。さらに、生成酸素がこの電解液に溶解するように、窒素を 1 時間透過して、DO 濃度を~0.5mg L<sup>-1</sup>にまで低下させた。O<sub>2</sub> 定量の詳細は「第 0 章」に譲る。

#### 1.2.3.3. $\cdot\text{OH}$ 定量

$\cdot\text{OH}$  定量の場合には、電気化学セル A から溶存酸素計を取り外してガラス栓を装着した。電気化学セル A を、クマリンを含む 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(115mL)で満たしてセル内部の気泡を取り除いた。水の光酸化前に、この電解液に窒素を 1 時間透過した。電解液中の酸素濃度を下げないと、水の酸化で発生した酸素(気泡)が TiO<sub>2</sub> 電極や電気化学セル表面に吸着するため。それにより、酸化反応に関与する表面積の減少や紫外線の散乱などの問題が起こり得る。 $\cdot\text{OH}$  の定量は、水の光酸化で発生した  $\cdot\text{OH}$  とクマリンとの反応生成物(ヒドロキシルラジカルアダクト)の定量により行った。反応生成物の定量は、蛍光分光光度計(Model 850, Hitachi. Ltd)を用いた蛍光スペクトル測定により行った。 $\cdot\text{OH}$  定量の詳細は「第 0 章」に譲る。

### 1.3.結果と考察

#### 1.3.1.結果

##### 1.3.1.1.水の光酸化

図 3 は 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6.7) 中での電流電圧曲線を示す。この電流電圧曲線は、紫外光照射(UV)か暗所(Dark)条件下で、その曲線が定常的になるまで、電極電位を一定速度(50mV s<sup>-1</sup>)で繰り返し走査して得られた。この電流電圧曲線は、電気化学セル A で得られた(「第 0 章」を参照)。

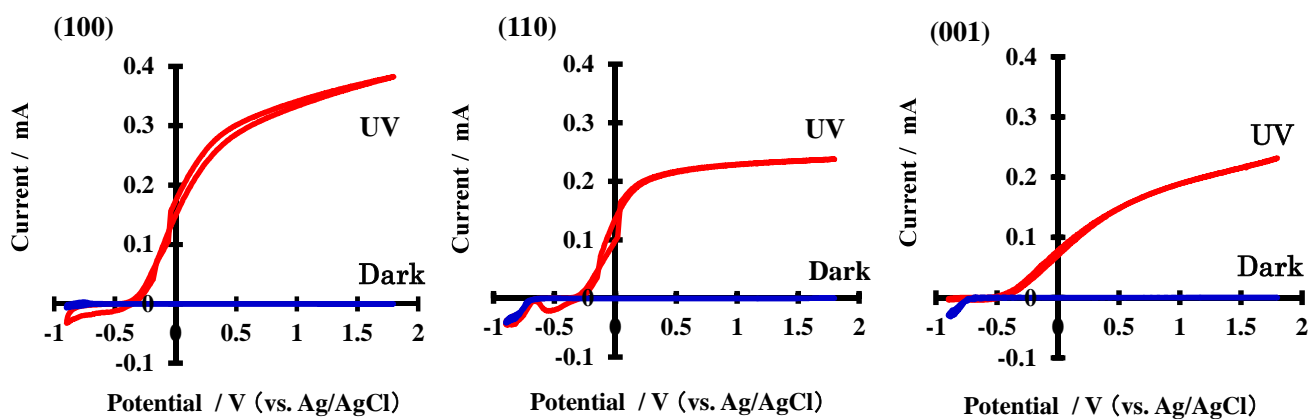


図 3.ルチル型 TiO<sub>2</sub>(100), (110), (001)電極の紫外光照射下(UV)と暗所下(Dark)の電流電圧曲線; 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(pH6.7)中、走査速度 50mV s<sup>-1</sup> で測定された CV 曲線。

紫外光照射下では、 $U > -0.4\text{V}$  の電極電位で光酸化電流は発生し、さらに正電位を印加するとその光酸化電流は増大する。この光酸化電流は、水中の成分が、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔により酸化分解されることに由来する。 $\text{TiO}_2$  電極に正電位を印加すると、光励起正孔は電極表面へ、光励起電子は電極内部へと、それぞれ移動するための静電的な作用が働き、励起電子と正孔の分離が促される。それにより、より多くの  $\text{TiO}_2$  内で発生した光励起正孔を光酸化反応に利用できるようになる。その結果、光酸化電流値が増大すると考えられる(「第 0 章」を参照)。

より大きな光酸化電流の発生は、 $\text{TiO}_2$  表面での酸化反応が速いことを示すので、 $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  がより速く生成すると期待される(「第 0 章」を参照)。そのため、大きな光酸化電流が得られる電極電位を選択することは重要である。その一方、定常状態の電流を確認したところ、 $1.3\text{V}$  よりも正電位では、暗電流の発生が確認された(データは掲載しない)。 $\text{TiO}_2$  表面での光酸化反応のみに注目するには、この暗電流がほぼ発生しない電極電位を選択する必要がある。そのため、上記の 2 点を考慮して、本研究では  $1.3\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$  を水の光酸化の電極電位に選択した。



### 1.3.1.2. $O_2$ 定量と電流効率算出

$O_2$  生成の電流効率を算出するため、紫外光照射下で、一定電位(1.3V)を印加して光酸化電流を発生させた。この光酸化電流の経時変化は図 4 のようになった。紫外光を照射開始してから 10 分程経過すると、これらの光酸化電流は一定になることが確認された。

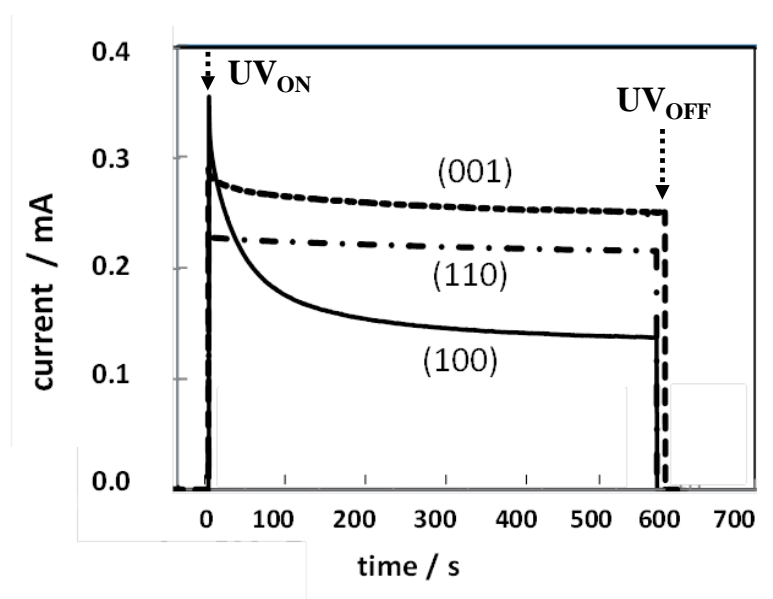


図 4. 溶存酸素測定中のルチル型  $TiO_2(100)$ ,  $(110)$ ,  $(001)$  電極の電流時間曲線;  
0.1 M  $Na_2SO_4$  水溶液(pH6.7)中、1.3V(Ag/AgCl)電極電位で測定。  
測定条件を区別するため、 $UV_{ON}$ (紫外光照射開始)と  $UV_{OFF}$ (紫外光照射終了)の表記と点線矢印を添えた。

(110)面と(001)面の電極では、光酸化電流は時間に対してほぼ一定であることが判った。一方で、(100)面の電極では、紫外光照射を開始した直後から、光酸化電流( $\sim 300\mu\text{A}$ , 10 秒後)は徐々に減少し、最終的には元の約半分ほどになることが判った。

(100)面電極への電極電位の印加と紫外光照射を止め、電解液に浸した状態で数時間放置した。その後、紫外光照射下で、再び同じ電極電位を印加した。紫外光照射を開始した直後は、光酸化電流( $\sim 300\mu\text{A}$ , 10 秒後)は元の値にまで回復したが、次第に減少して元の約半分ほどになった。

光酸化電流は、光触媒表面の光励起正孔による酸化反応が起因して発生する(「序章」を参照)。そのため、光酸化電流の減少は、(100)表面の酸化反応が次第に遅くなることを示唆する。原因として、酸化反応が起こる表面上の構造に生成物が蓄積され、徐々にその構造の機能を失われること、が考えられる。そして、数時間の放置後に光酸化電流が回復するのは、その構造から生成物が脱離して、元の状態に戻るになるためだと考えられる。

また、この電流時間曲線を利用して、光酸化電流の効率も概算した。この計算は、発生した光酸化電流が理想的な値よりも発生していないかを確認するために行った。紫外光強度( $7\text{mW cm}^{-2}$ )と単結晶の面積(表 1 を参照)を約  $0.2\text{cm}^2$  とすると、照射光強度は  $1.4\text{mW}$  と計算される。この強度を用いて、照射された紫外光が全て光酸化電流発生に寄与した時の光電流値は、 $0.41\text{ mA} (= 1.4\text{ mW}/(1240\text{ V}\cdot\text{nm}/365\text{ nm}))$ と計算される。このことから、これらの単結晶電極で実際に発生する光酸化電流値は、期待される最大値の 40~70%だと見積もられた。この差は、電気化学セル容器(電解液が充填されている)や単結晶表面での紫外線の反射や、励起電子と正孔の再結合に由来すると考えられる。

表 1 に水の光酸化電流の電気量(Q)、溶存酸素濃度の変化( $\Delta DO$ )、マイクロメータで測定された単結晶電極の表面積及び、酸素生成の電流効率( $\eta(O_2)$ )も示されている。電気量は光酸化電流を時間について積分して計算される。溶存酸素濃度の変化は、酸素生成量を導くために用いた。

$\cdot OH$  との比較には、 $O_2$  生成量をもとに算出した電流効率を用いた。この場合の電流効率とは、光触媒表面の酸化反応の効率のことを示している(「序章」を参照)。そのため、この算出により、 $O_2$  と  $\cdot OH$  の量的な比較だけではなく、その生成反応の効率を見積もることができる。その見積りは、本論文での本筋の調査ではないが、光触媒表面で酸化された水は、全て酸素になるか、又は、その生成反応が途中で止まるのかを知ることとも、酸素生成機構の調査には重要である。

$O_2$  と  $\cdot OH$  の生成量の比較だけでは生成反応の効率を見積もることができないのは、光電気化学的な水分解でも、光励起正孔と電子の再結合は無視できず、生成反応の速度に影響するからである。そのため、その効率を算出するには、 $O_2$  と  $\cdot OH$  の生成に消費された電子数( $O_2$  や  $\cdot OH$  の生成のための電気量に対応)を、表面の酸化反応により光触媒に与えられた電子数(光酸化電流の電気量と対応)により規格化する必要がある。本研究では、この規格化された数値を百分率に換算したものを電流効率と定義した。この定義は、この第一章だけではなく、第二章と第三章においても適応される。

酸素生成の電流効率、溶存酸素濃度の変化( $\text{mol L}^{-1}$ に換算)に、水の酸化反応の電子数(4 電子)、電解液容量(0.105L)、ファラデー定数( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )を掛ける。これにより、 $\text{O}_2$  生成のための電気量が算出される。続いて、光酸化電流の電気量で除することで算出された。光酸化電流の電気量は、光酸化電流値を時間について積分することで算出された。ここでは、前述のように、電流効率は百分率に換算されている。

**表 1** ルチル型  $\text{TiO}_2$  電極での  $\text{O}_2$  生成の電流効率

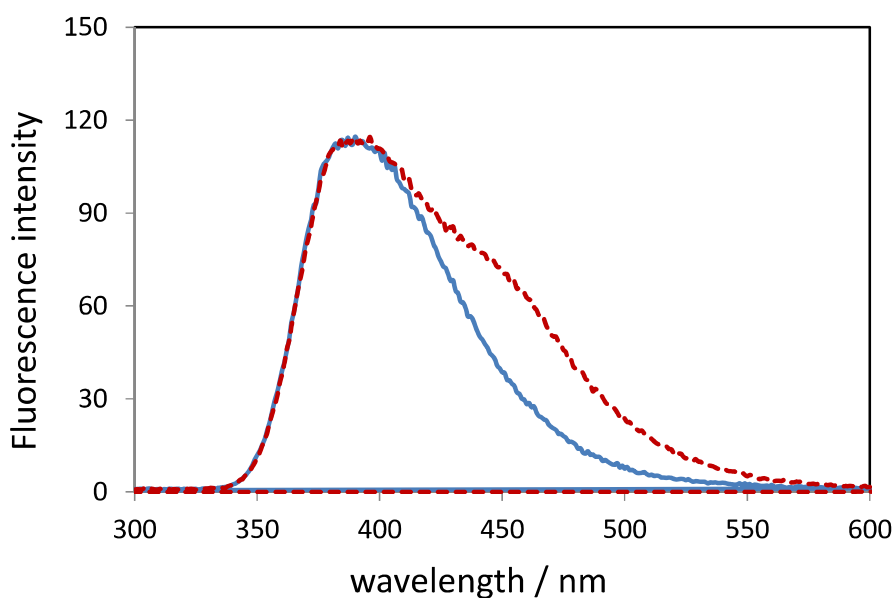
$\text{TiO}_2$	$Q / \text{mC}$	$\Delta\text{DO} / \text{mg L}^{-1}$	Surface area / $\text{cm}^2$	$\eta(\text{O}_2) / \%$
(100)	95.75	$0.070 \pm 0.005$	0.218	$93 \pm 7$
(110)	133.53	$0.101 \pm 0.005$	0.177	$105 \pm 5$
(001)	159.43	$0.125 \pm 0.005$	0.209	$99 \pm 4$

Q: 光酸化電流の電気量,  $\Delta\text{DO}$ : 溶存酸素(DO)濃度の変化,  $\eta$ : 電流効率.

$\text{O}_2$  生成の電流効率は、いずれの結晶面の電極でも、実験精度の範囲内で、ほぼ 100% であることが判明した。このことは、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔による酸化反応は、ほぼ全て、水を酸化して酸素を生成する反応に由来すると考察した。

### 1.3.1.3. $\cdot\text{OH}$ 定量と電流効率算出

$\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を算出するため、 $\text{O}_2$  定量と同様に、 $\text{TiO}_2$  電極に電位(1.3V)を掛けた状態で紫外光を照射して、水の光酸化を行った。 $\cdot\text{OH}$  生成量は、蛍光プローブ剤であるクマリンとの反応生成物を定量することで推測される。その反応生成物であるウンベリフェロンは、**図 5** のような試料溶液の蛍光スペクトル測定を用いて定量される。試料溶液は水の光酸化を行った電解液を用いて調整される。試料溶液の調整法、ウンベリフェロン濃度の計算法、及び、 $\cdot\text{OH}$  生成の詳細は、「序論」に記述した。



**図 5.** 試料溶液の蛍光スペクトル；

試料溶液は水の光酸化前(青の実線)と後(赤の破線)の

0.3 mM クマリンを含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液から調整。

水の光酸化は  $\text{TiO}_2(100)$  電極で 30 分間行った。

図 6 は、電解液中のクマリン濃度と生成したウンベリフェロンの濃度の相関を示している。単結晶電極は  $\text{O}_2$  生成の電流効率の算出に用いたものと同一である。前述したように、生成したウンベリフェロンの濃度を結晶面間で比較することで、表面構造が  $\cdot\text{OH}$  生成に与える影響を知ることができる。しかし、 $\cdot\text{OH}$  は水の光酸化で生成すると期待されるので、その生成量は光酸化電流の電気量に依存すると考えられる。電極の表面積や光酸化電流の効率が異なれば、発生する光酸化電流値は異なる。また、プロットごとに電極の位置や角度が若干ずれ、電極表面への照射光強度が変化する可能性もある。光酸化電流値の差を補償するため、生成したウンベリフェロンの濃度は、光酸化電流の電気量(Q)により規格化されている。

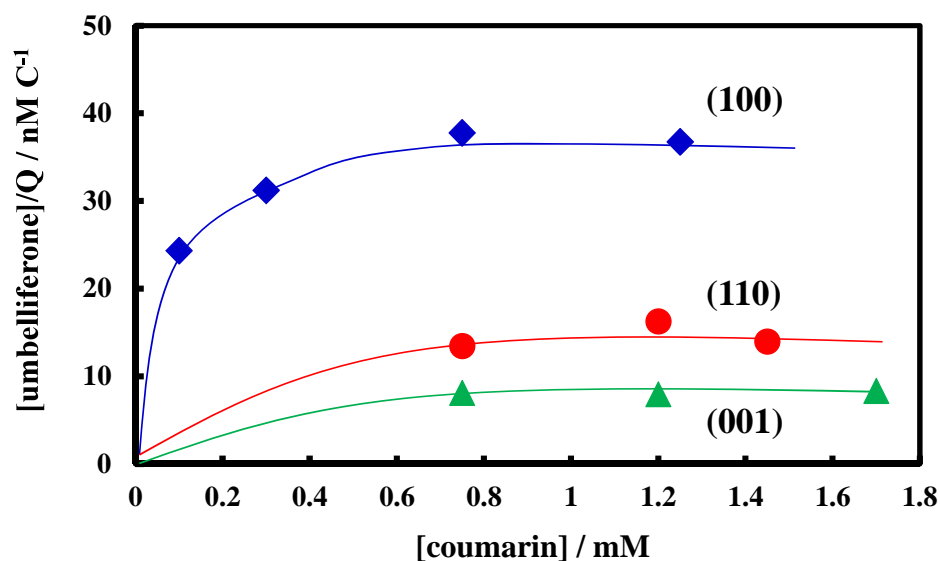


図 6. 電解液中のクマリン濃度に対する生成したウンベリフェロン濃度の相関；  
(100)面(青の菱形), (110)面(赤の円)及び、(001)面(緑の三角形)の電極についての結果。  
ウンベリフェロン濃度は光酸化電流の電気量(Q)で規格化されている。

図 6 によると、電解液中のクマリンがある一定濃度以上では、生成したウンベリフェロンの濃度は一定になることが判った。クマリンを含まない水溶液では、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応で過酸化水素が生成する反応(2 量化反応)が主に起こる<sup>(18)</sup>。一方、クマリンが共存している条件では、上記の反応とクマリンと $\cdot\text{OH}$  との反応が競争して起こるようになる。互いの反応の速度定数を比較すると、クマリンと $\cdot\text{OH}$  との反応( $2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(34)</sup>及び $\cdot\text{OH}$  の 2 量化反応( $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(35)</sup>とどちらも大きい。このことは、これらの反応は非常に速く、その反応速度は反応物の濃度に依存することを示唆する。そのため、クマリンが濃厚になるほど $\cdot\text{OH}$  との反応が促進し、生成したウンベリフェロン濃度が増加する。そして、クマリンがすべての $\cdot\text{OH}$  と反応できるほど濃厚になると、生成したウンベリフェロンの濃度は最大値となる。そのため、クマリン濃度をそれ以上濃くしても、ウンベリフェロンの濃度は増加せず、図 6 のようにほぼ一定の値を示すと考察した。また、クマリン濃度に対して、生成したウンベリフェロンの濃度が一定であるのは、クマリンの光酸化反応によりウンベリフェロンが生成しないことも示す。

さらに、電解液中のクマリン濃度と光酸化電流の電気量(Q)の相関にも注目すると(図7)、様々なクマリン濃度の条件でも、光酸化電流の電気量はほとんど分散せず、ほぼ一定の値を示すことが判った。このことは、クマリンは  $\text{TiO}_2$  表面で起こる光酸化反応に影響しないことを示す。

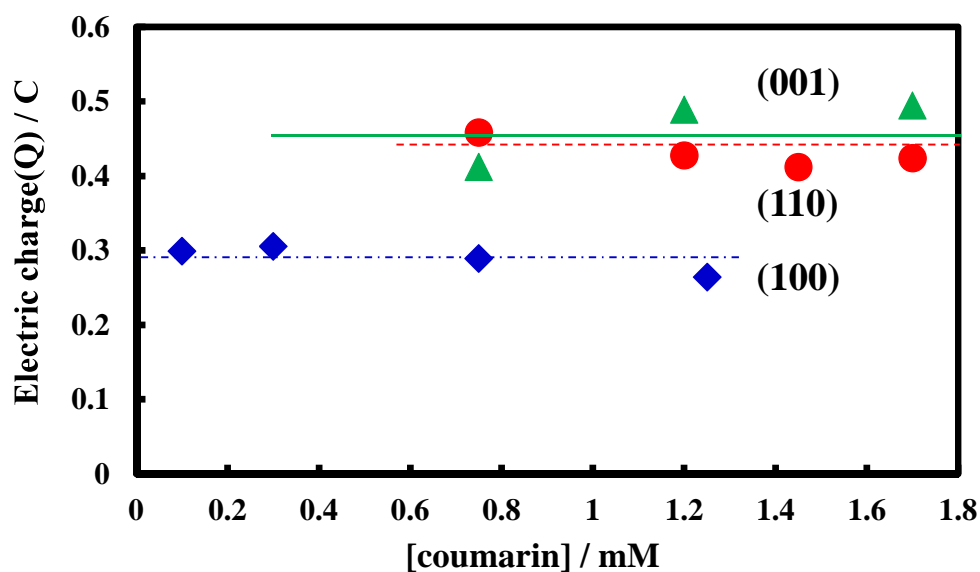


図7. 電解液中のクマリン濃度に対する光酸化電流の電気量(Q)の相関；  
(100)面(青の菱形)、(110)面(赤の円)及び、(001)面(緑の三角形)の電極についての結果。  
(110)面の 1.7mM クマリンのデータは、光酸化電流の電気量を確認するためだけに測定。

再び図6に注目すると、生成するウンベリフェロンの濃度は結晶面ごとに異なることが判った。電気量で規格化されたウンベリフェロン濃度であると考慮すると、このことは、 $\cdot\text{OH}$  の単位電気量当たり生成量が結晶面間で異なることを示唆する。

$\cdot\text{OH}$  生成の電流効率算出には、クマリン濃度に対して飽和した条件のウンベリフェロンの濃度を利用した。



表 2 ルチル型 TiO<sub>2</sub> 電極での・OH 生成の電流効率

TiO <sub>2</sub> Surface	Q	[umbelliferone] <sub>0</sub> /Q	$\eta$ (・OH)
	mC	nMC <sup>-1</sup>	%
(100)	276 ±13	37.2±0.5	0.59±0.01
(110)	433±26	14.6±1.4	0.23±0.02
(001)	465 ±42	8.1 ±0.2	0.13±0.01

Q: 光酸化電流の電気量,  $\eta$ : 電流効率.

表 2 に光酸化電流の電気量(Q)、生成したウンベリフェロン濃度および、・OH 生成の電流効率( $\eta$ (・OH))を示している。電気量は光酸化電流を時間で積分して算出した。・OH 生成の電流効率は、ウンベリフェロン濃度(mol L<sup>-1</sup> C<sup>-1</sup>に換算)に、酸化反応の電子数(単結合の 1 電子酸化を仮定)、電解液容量(0.115L)、ファラデー定数(96485 C mol<sup>-1</sup>)を掛け、続いて、ウンベリフェロンの収率(0.07)で除して算出される。ここで、電流効率は百分率に換算されている。

・OH 生成の電流効率は、いずれの原子面でも<0.6%であることが判った。このことは、TiO<sub>2</sub> 表面の光励起正孔による水の酸化の過程では、・OH は、ほぼ生成しないことを示唆する。・OH がほぼ生成しなくても O<sub>2</sub> は生成するので、O<sub>2</sub> 生成に・OH は中間体としてほとんど寄与しないと結論した。また、このことは、・OH は O<sub>2</sub> 生成過程で生じた副生成物であることも示唆する。・OH 生成の電流効率は小さいが、結晶面ごとに差があることが判った。(110)と(001)の面よりも、(100)面は比較的その値は大きい。

(100)面は、光酸化電流の経時変化(図 4)でも特異であった。(100)面のみ、光酸化電流は徐々に減少して最終的に初期の半分程になった。光酸化電流は主に、 $\text{TiO}_2$  の光励起正孔で水が酸化して、 $\text{O}_2$  が生成する反応に由来する(表 1)。そのため、光酸化電流の減少は、 $\text{TiO}_2(100)$ での酸素生成が次第に遅くなることを示唆する。

(100)面での、光酸化電流の減少と $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は特異的であるため、お互いの関与を疑った。もし、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連を見出せれば、(100)面で光酸化電流が減少する理由や、それを改善する見通しが得られる可能性がある。そのため、本研究では、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成の関連についても議論することにした。

### 1.3.2.考察

#### 1.3.2.1. $\text{TiO}_2$ での $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ 生成との関連

$\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成の関連付けには、これまでの  $\cdot\text{OH}$  生成についての議論も考慮した。 $\cdot\text{OH}$  生成の機構は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末を用いて議論されてきた<sup>(19,36,37)</sup>。その調査では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  分散液中に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると、 $\cdot\text{OH}$  生成量が増加することが見いだされた。水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化分解では、 $\cdot\text{OH}$  ではなく  $\text{O}_2^{(14)}$  と酸素アニオンラジカル( $\cdot\text{O}_2$ )<sup>(19,36)</sup> が生成するはずである。そのため、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の関与ではないと考察された。一方で、 $\text{TiO}_2$  表面に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が化学吸着した構造は、水中の  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光を照射して発生するペルオキシ( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )構造と同一とみなせる<sup>(15)</sup>。そのため、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による  $\cdot\text{OH}$  生成量の増加は、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ構造が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着で  $\text{TiO}_2$  表面に導入されたためだと考察された。そして、水の光酸化中の  $\cdot\text{OH}$  生成も、この構造が関与していると考えられた。

上記の  $\cdot\text{OH}$  生成についての議論と、これまで提案された  $\text{TiO}_2$  での  $\text{O}_2$  生成の機構とを考慮して、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連付けを行った。

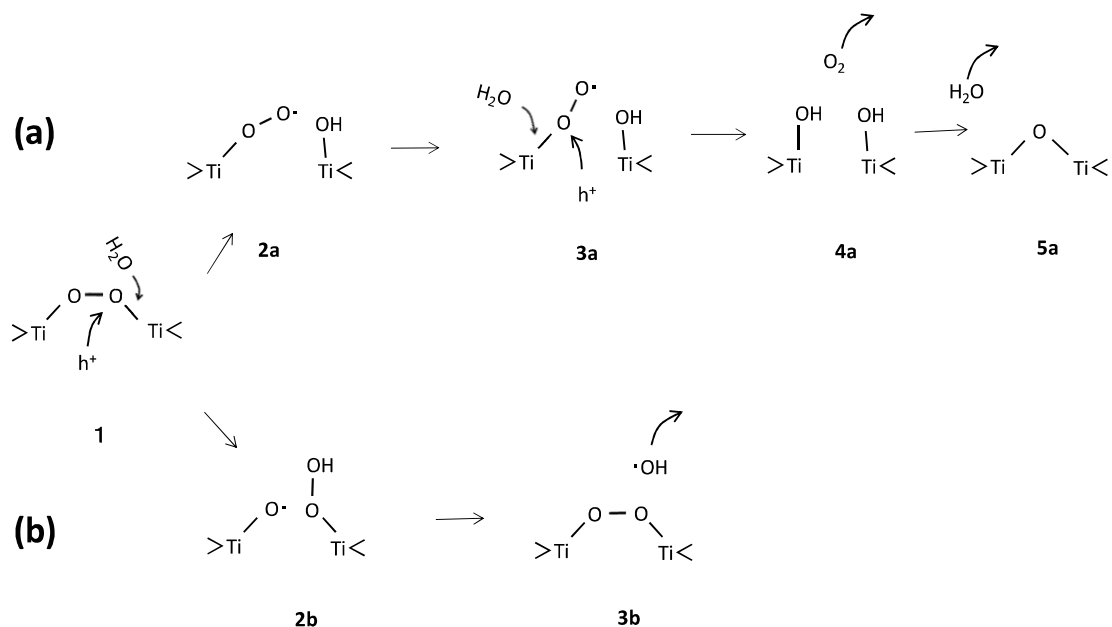
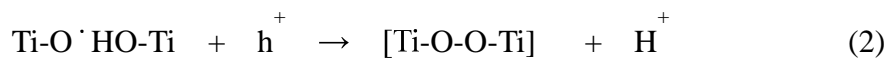
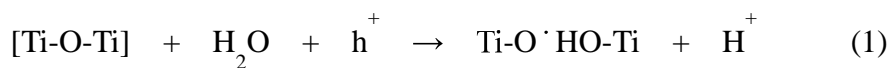


図 8. ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)から開始する(a) O<sub>2</sub> 生成と(b) ·OH 生成の可能性がある反応段階

この第一章の諸言では、O-O 結合形成の経路は、·OH 経由以外にもう一つ、表面のブリッジ構造(Ti-O-Ti)の開裂経路も提案されていることを述べた。後者の経路は、以下の(1)と(2)のように進む<sup>(16,17)</sup>。

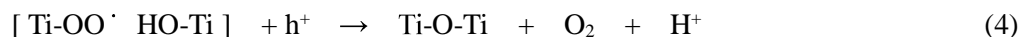


まず、正孔の攻撃と水の求核付加を伴い、Ti-O-Ti 構造が開裂する(反応 1)。続いて、Ti-OH が酸化され、ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)が発生する(反応 2, 図 8-1)。Ti-O-Ti 構造のペルオキシ構造形成への関与は、ルチル型 TiO<sub>2</sub> 単結晶電極を用いた、光励起電子と正孔の再結合に由来する蛍光の波長と強度の調査により推測された<sup>(16,17,38)</sup>。酸素ラジカル(Ti-O·)の生成は、光照射下での ESR 測定により確認されている<sup>(39)</sup>。

そして、先に示したように、光照射下の  $\text{TiO}_2$  表面にペルオキシ構造の生成が確認されている<sup>(15)</sup>。本研究において、 $\cdot\text{OH}$  経由の  $\text{O-O}$  結合形成が重要ではないことが判明した現段階では、この  $\text{Ti-O-Ti}$  構造開裂を経由した機構が最も有力である。そのため、本研究ではこの機構を基にして、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連を考察した。

ペルオキシ構造は  $\text{Ti-O}$  結合と  $\text{O-O}$  結合で構成されるので、**図 8** で示すように、 $\text{Ti-O}$  結合と  $\text{O-O}$  結合において、酸化に伴い  $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造が開裂すると考えられる。

$\text{Ti-O}$  結合での酸化では  $\text{O}_2$  生成に繋がる(**図 8-2a~図 8-5a**)。ペルオキシ構造は化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  とみなすことができ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が、更に 2 電子分酸化することで  $\text{O}_2$  になることを踏まえると、ペルオキシ構造がさらに 2 段階の酸化することで酸素生成に繋がると考えられる。

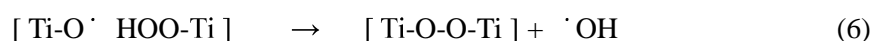
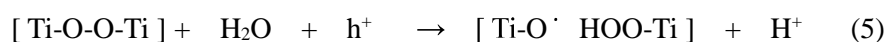


$\text{Ti-O-O}\cdot$  構造は過去の報告でも提案されている<sup>(16,17)</sup>。**反応 3** では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{Ti-O}$  結合に対して、水の求核付加を伴い、光励起正孔が攻撃することで、 $\text{Ti-O}$  結合部分でその構造が開裂する(**図 8-2a**)。**反応 4** では、 $\text{Ti-OO}\cdot$  に対して光励起正孔が攻撃する(**図 8-3a**)。それに伴い、その  $\text{Ti}$  に隣接した  $\text{Ti-OH}$  の酸素が求核付加する(**図 8-4a**)。その結果、 $\text{O}_2$  生成に伴い  $\text{Ti-O-Ti}$  構造が再生する(**図 8-5a**)。

一方、 $\text{O-O}$  結合での酸化では  $\cdot\text{OH}$  生成に繋がる(**図 8-2b~図 8-3b**)。**反応 5** では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{O-O}$  結合に対して、水の求核付加を伴い、光励起正孔が攻撃することで、

O-O 結合部分でその構造が開裂する(図 8-2b)。Ti-O-O-H 構造の O-O 結合を酸素ラジカル(Ti-O $\cdot$ )が攻撃することで、 $\cdot$ OH 生成に伴い Ti-O-O-Ti 構造が再生する(反応 6, 図 8-3b)。ペルオキシ構造の  $\cdot$ OH 生成への関与は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加により  $\cdot$ OH 生成が促進したことから推測される<sup>(19,36,37)</sup>。

酸素ラジカル(Ti-O $\cdot$ )生成は、光照射下での ESR 測定により確認されている<sup>(39)</sup>。Ti-O-O-H 構造の形成は、紫外線照射下で、pH2.7 と pH6.7 の水中の TiO<sub>2</sub> 粉末について確認されている<sup>(45)</sup>。そして、水の光酸化による  $\cdot$ OH 生成は本研究において確認されている。



以上のように、TiO<sub>2</sub> 上での  $\cdot$ OH と O<sub>2</sub> 生成とは、水の光酸化で生じるペルオキシ構造に関連付けられると考察した。このように提案した水の光酸化機構を基に、 $\cdot$ OH と O<sub>2</sub> の量的な関係や、3 種の結晶面の間に見られる、 $\cdot$ OH 生成の電流効率の差を議論した。

#### 1.3.2.2. $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ との量的な関係

図 8 に従うと、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造において、 $\text{O}_2$  生成に繋がる  $\text{Ti-O}$  結合の開裂(図 8-2a)と、 $\cdot\text{OH}$  に繋がる  $\text{O-O}$  結合の開裂(図 8-2b)とは競争して進む。そのため、 $\text{Ti-O}$  結合の開裂が  $\text{O-O}$  結合の開裂より有利な場合、 $\text{O}_2$  生成(図 8-1~5a)は  $\cdot\text{OH}$  生成(図 8-1~3b)よりもより有利に進む。異種元素の結合である  $\text{Ti-O}$  結合は、同一元素の結合である  $\text{O-O}$  結合に比べての共有結合性が小さい。そのため、同じ単結合でも  $\text{O-O}$  結合の方が  $\text{Ti-O}$  結合よりもより強固であると予想される。その結果、いずれの結晶面でも、 $\text{O}_2$  生成( $\eta(\text{O}_2) \approx 100\%$ )の方が  $\cdot\text{OH}$  生成( $\eta(\cdot\text{OH}) < 0.6\%$ )よりもずっと有利に進行すると考察した。

(100)面、(110)面及び(001)面のいずれでも、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造を構成するのは、共に  $\text{O-O}$  結合と  $\text{Ti-O}$  結合である。それにも拘わらず、表 2 のように、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は結晶面に依存性を示した。このことから、この依存性には別の因子が効いていると推測した。そこで、ペルオキシ構造のチタン( $\text{Ti}$ )の持つ電荷にも注目した(表 3)。

### 1.3.2.3. $\cdot\text{OH}$ 生成の結晶面依存性

#### 1.3.2.3.1. 結晶面上のペルオキシ構造の推測

図 9 は、3 種の結晶面で生成し得るペルオキシ構造を示している<sup>(31,32)</sup>。ここで、実線は結晶面に対して垂直方向に位置した結合を示している。そして、点線と黒塗りの三角形は、それぞれ、結晶面上の奥向きと手前向きの結合をそれぞれ示している。ペルオキシ構造のチタン(Ti)の電荷に注目するため、バルクを基準とした、Ti の電荷のずれを見積もることにした。

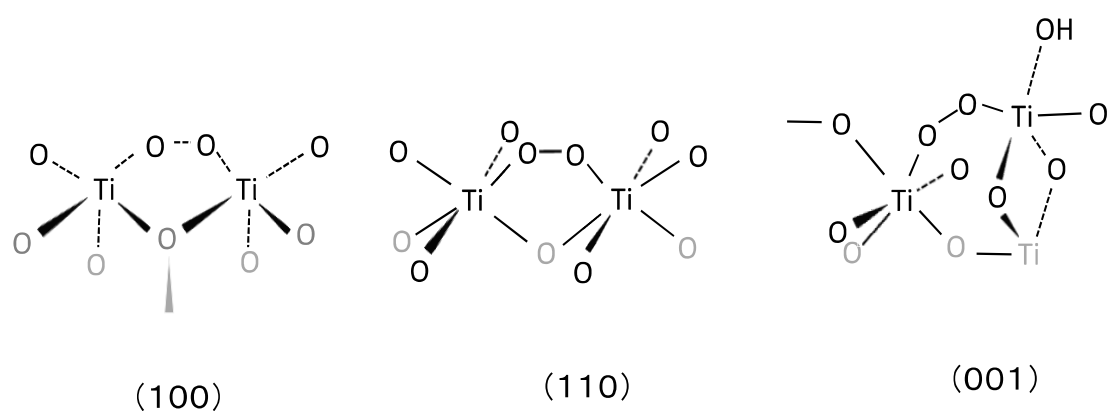


図 9. ルチル型  $\text{TiO}_2$  表面のペルオキシ構造



#### 1.3.2.3.2.ペルオキシ構造の Ti が持つ電荷のずれ

この見積もりのため、 $\text{TiO}_2$ (又は  $\text{TiO}_2$  バルク)由来の酸素(O)の、Ti への配位数(CN)に注目した(図 1)。反応式(1, 2)のように、ペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )は、水の求核付加に伴い、ブリッジ構造( $\text{Ti-O-Ti}$ )の酸化により発生する。この際、ブリッジ構造を形成する酸素が Ti から外れ、水に由来する酸素がその間に入ることでペルオキシ構造が形成する(反応式 1, 2)。ここで、ブリッジ構造を形成する酸素は、 $\text{TiO}_2$  由来なので、ペルオキシ構造の酸素とは区別される。

$\text{TiO}_2$  バルクでの Ti-O 結合は、安定な電子配置である  $\text{Ti}^{4+}$ と  $\text{O}^{2-}$ の間で形成されると予想される。その Ti-O 結合の形成には共有結合が寄与すると予想される。その共有結合の形成には、配位結合のように、 $\text{O}^{2-}$ から  $\text{Ti}^{4+}$ に与えられた電子が寄与する。この際、与えられた電子により  $\text{Ti}^{4+}$ は負電荷を得る。しかし、同じ Ti-O 結合でも、 $\text{TiO}_2$  バルクとペルオキシ構造の酸素は異なり、酸素から Ti に付与される負電荷に差が生まれる。そのため、ブリッジ構造からペルオキシ構造が形成することで、Ti の持つ電荷にずれが発生する。また、その Ti に化学吸着水( $\text{Ti-OH}$ )が吸着した場合でも、やはり、 $\text{TiO}_2$  バルクの酸素とは異なるため電荷にずれが生じる。

そして、この電荷のずれは、ペルオキシ構造の Ti への、 $\text{TiO}_2$  由来の酸素の配位数が異なることでも発生する。この配位数は結晶面ごとに異なる(図 8)。この違いは、図 2のように、ブリッジ構造の Ti への、 $\text{TiO}_2$  由来の酸素の配位数が結晶面ごとに異なることに由来する; (100): 5 配位, (110): 6 配位, (001): 4 と 6 配位。

Ti の電荷のずれを見積もるため、まずは、 $\text{TiO}_2$  由来の酸素が Ti に付与する負電荷の見積もりを行った。そのために、 $\text{TiO}_2$  バルクでの Ti への酸素の配位数に注目した。図 1 のように、 $\text{TiO}_2$  バルクでは Ti に対して酸素は 6 つの配位数を持つ<sup>(16,17,24)</sup>。このことは、6 つの Ti と酸素の結合(Ti-O 結合)が形成されることを示唆する。 $\text{TiO}_2$  バルクは電氣的に中性であるので、与えられた電子の負電荷により、 $\text{Ti}^{4+}$ の正電荷が完全に中和

されると予想される。すなわち、6 つの Ti-O 結合形成により、合計で- 4 の負電荷が  $\text{Ti}^{4+}$  に与えられることになる。このことから、1 つの Ti-O 結合が形成された場合には、その 1/6 である-2/3 の負電荷が Ti に付与されることになる。これは、言い換えると、 $\text{TiO}_2$  由来の酸素が Ti から 1 つ外れると、付与された電子を失うため、Ti の電荷は+2/3 ずれることを示唆する。

次に、ペルオキシ構造や表面水酸基の酸素が付与する負電荷の見積もりであるが、これについては、形式的な電荷を想定して、-1 の電荷を付与するみなした。

以上を考慮して見積もった Ti の電荷のずれ電荷( $\delta$ )と、ペルオキシ構造のチタン(Ti)への酸素(O)の配位数(CN)とを表 3 に示した。

**表 3.**異なる結晶面でのペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)のチタン(Ti)の形式的な電荷と・OH 生成の電流効率

faces	CN	$\delta(\text{Ti-O-O-Ti})$	$\eta(\cdot \text{OH}) \%$
(100)	5, 5	+1/3, +1/3	0.59
(110)	6, 6	-1/3, -1/3	0.23
(001)	6, 5	-1/3, 0	0.13

CN: チタン(Ti)への酸素(O)の配位数,  $\delta$ : Ti の形式的な電荷,  $\eta$ : 電流効率

### 1.3.2.3.3.結晶面依存性の考察

ペルオキシ構造の Ti の電荷は負にずれる場合、正電荷をもつ光励起正孔は、その Ti に静電的に引き寄せられるため、Ti-O 結合の開裂がより有利に進む。その一方、競争する O-O 結合の開裂が抑制されると考察した。

(110)面と(001)面では、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷は、共に負にずれる( $\delta: -1/3$ )と予想される。そのため、その Ti の電荷が正にずれる( $\delta: +1/3$ )と予想される(100)面に比べ、Ti-O 結合の開裂が有利に進み、 $\cdot\text{OH}$  の生成が抑制された。その結果、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は低下したと考察した。また、(110)面と(001)面で  $\cdot\text{OH}$  の生成に差が見られたのは、Ti-O-O-Ti 構造の Ti への、TiO<sub>2</sub> 由来とペルオキシ構造の酸素の配位数が異なることに起因する(図 2)。(001)では、Ti への酸素の配位数が 5 であり、(110)に比べて 1 つ少ない。バルクでの酸素の配位数(6 配位)を基に、TiO<sub>2</sub> では Ti は最大 6 つまで酸素と結合を形成できると推測される。そのため、この 2 種の結晶面のうち、(100)のみ、さらにもう 1 つ結合を形成できる。水中では、TiO<sub>2</sub> 表面への化学吸着水(Ti-OH)の吸着が確認されている<sup>(40)</sup>。化学吸着水の吸着は塩基性条件でより顕著であり、塩基性条件では TiO<sub>2</sub> 表面が負に帯電することも確認されている<sup>(41)</sup>。このことから、(001)面では、Ti-O-O-Ti 構造の Ti のうちのいくつかに、化学吸着水が吸着することで Ti に負電荷(-1)が供与され、Ti が持つ電荷はさらに負にずれる。その結果、 $\cdot\text{OH}$  の生成は(110)面よりも強く抑制されると考察した。

(100)面では、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷は正にずれるので、光励起正孔の持つ正電荷と静電的に反発する。それにより、Ti-O 結合の開裂は、他の 2 種の結晶面に比べて抑制される。その結果、競争する O-O 結合の開裂が相対的に有利になり、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は他の 2 種の結晶面よりも高いと考察した。Ti-O 結合の開裂が抑制されることは、(100)面では、Ti-O-O-Ti 構造が O<sub>2</sub> へ酸化分解されにくい状態であることを示唆する。

O<sub>2</sub> 生成は、反応 1~4 がすべて起こることで完結する。反応の完結により、ブリッジ (Ti-O-Ti) 構造は、再び酸素生成の部位として機能できる。それらの反応が完結せず、途中で滞る場合、Ti-O-Ti 構造は再生しないので、その後の酸化反応は起こらなくなる。(100)面では、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が遅く滞っている。その結果、表面での酸化反応が次第に遅くなる(光酸化電流の減少)。そして、相対的に副反応である<sup>•</sup>OH 生成が促進する(<sup>•</sup>OH 生成の電流効率が比較的高くなる)と考察した。仮に、これが正しいのであれば、ペルオキシ構造の Ti が形式的な負電荷を持つ pH では、Ti-O 結合の開裂が促進されるので、(100)面でも、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解しやすくなり、表面での酸化反応が遅くならない(光酸化電流が減少しない)と予想される。

## 1.4.結論

ルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶の(100)面、(110)面及び(001)面の単結晶電極により、0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7)中で水を光酸化し、生成した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の定量に成功した。 $\text{O}_2$  は電解液の溶存酸素濃度測定、 $\cdot\text{OH}$  はクマリンとの反応生成物の定量、によりそれぞれ生成量を求めた。酸素と  $\cdot\text{OH}$  生成の生成量を基に電流効率を計算すると、 $\text{O}_2$  はほぼ100%、 $\cdot\text{OH}$  は最大でも~0.6%であることが判った。このことは、水中のルチル型  $\text{TiO}_2$  表面で起こる酸化反応は、水を酸化して  $\text{O}_2$  を生成する反応に由来すること、その過程では  $\cdot\text{OH}$  はほとんど生成しないことを示唆している。 $\cdot\text{OH}$  がほぼ生成しないにも関わらず  $\text{O}_2$  は生成するので、 $\text{O}_2$  は  $\cdot\text{OH}$  の関与しない経路により生成することを示唆する。すなわち、 $\cdot\text{OH}$  の酸素生成への寄与は僅かであると結論される。

$\cdot\text{OH}$  生成と  $\text{O}_2$  生成との関連については、過去の水分解機構の報告も考慮すると、共に、水の光酸化反応の過程で生成するペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )の酸化分解を経由すると考察した。 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の酸化分解では  $\text{Ti-O}$  結合又は  $\text{O-O}$  結合での開裂を伴う。 $\text{Ti-O}$  結合開裂では  $\text{O}_2$ 、 $\text{O-O}$  結合開裂では  $\cdot\text{OH}$  の生成に繋がると考察した。 $\text{O-O}$  結合は  $\text{Ti-O}$  結合に比べて共有結合性が大きく強固である。そのため、いずれの結晶面でも、 $\text{O-O}$  結合開裂よりも  $\text{Ti-O}$  結合開裂がより有利に進むため、 $\cdot\text{OH}$  はほとんど生成しなかったと考えられる。このことは、 $\cdot\text{OH}$  とは、 $\text{O}_2$  生成と独立した反応の生成物ではなく、 $\text{O}_2$  生成の過程で発生する副生成物であることを示唆する。 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率には、 $\text{TiO}_2$  の結晶面間に差があることも判明した((001)面<(110)面<(100)面)。この差は、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{Ti-O}$  結合への正孔の攻撃に対する強さが異なることに由来すると考察した。即ち、他の2種の結晶面に比べ、(100)面上の  $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{Ti-O}$  結合開裂は特に抑制されていることを示す。

また、他の 2 つの結晶面と異なり、(100)面電極の光酸化電流は紫外光照射直後から徐々に減少し、最終的には初期の半分になることが判明した。このことは、光酸化反応は徐々に鈍化するというを示唆する。この特徴と、 $\cdot\text{OH}$  生成効率とを照らし合わせると、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が低い( $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$  構造の  $\text{Ti}\cdot\text{O}$  結合開裂が特に抑制される)結晶面であるほど、その表面での光酸化反応の鈍化は顕著であることが判った。このことから、(100)面電極での光酸化電流値の大きな減少は、 $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$  構造の  $\text{Ti}\cdot\text{O}$  結合開裂よりも優勢に働く、光励起電子と正孔の再結合の増加に由来すると予想される。

仮に、以上のことが正しいのであれば、ペルオキシ構造の  $\text{Ti}$  の電荷が負にずれる pH では、 $\text{Ti}\cdot\text{O}$  結合の開裂が促進されるので、光酸化反応の鈍化が防止されると期待される。それが判明すれば、 $\text{TiO}_2$  上での酸素生成の仕組みを知るうえで重要な情報になる。そのため、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の調査は、塩基性水溶液中でも行うべきである。

## 1.5.参考文献

1. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 1972, 238, 37–38.
2. A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* 1976, 29, 150–152.
3. A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11459–11467.
4. C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 936–940.
5. K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11352–11360.
6. P. Salvador, *Prog. Surf. Sci.* 2011, 86, 41–58.
7. R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1290–1298.
8. C. D. Jaeger, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 3146–3152.
9. H. Noda, K. Oikawa, H. Ohya-Nishiguchi, H. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 2031–2037.
10. G. Riegel, J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4215–4224.
11. M. A. Grela, M. E. J. Coronel, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 16940–16946.
12. Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, A. Y. Nosaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 4731–4735.
13. K.-I Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol., A* 2000, 134, 139–142.
14. P. Salvador, C. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 3696–3698.
15. R. Nakamura and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1290–1298
16. R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12975.
17. A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11569.
18. T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir* 2002, 18, 3247–3254.
19. J. Zhang, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 1383–1391.
20. H. Guan, L. Zhou, H. Tang, *Anal. Chim. Acta* 2008, 608, 73–78.
21. A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann, D. Bahnemann, *J. Phys. Chem. Lett* 2011, 2, 2461–2465.
22. Q. Xiang, J. Yu, P. K. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 357, 163–167.

23. A. Fujishima, K. Honda; *Nature* 1972, 238, 37–38.
24. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44(12), 8269–8285.
25. A. H. Boonstra, C. A. H. A. Matsuers, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79(16), 1694 –1698.
26. S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 72(1), 83-86.
27. H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H.  
Catal. Let. Theor Chem Acc, 2007, 117, 565–574.
28. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, 855–874.
29. R. Li, Y. Weng, X. Zhou, X.Wang, Y. Mi, R. Chong, H. Han, C. Li;  
Energy Environ. Sci., 2015, 8, 2377-2382.
30. Y. Kakuma, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 1-8.
31. U. Diebold; *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 48 (5–8), 53–229.
32. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk; *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63 (12), 515–582.
33. T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Electroanal. Chem.* 2003, 545, 99– 107.
34. J. Zhang, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 1383–1391.
35. G. V.Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross,  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, 17, 513–886.
36. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, *Appl. Catal., A*, 2007, 325, 105.
37. J. Zhang, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 10824.
38. Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura,  
*J. Phys. Chem.* 1983, 87, 2402–2405.
39. O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer,  
*J. Phys. Chem.* 1993, 97, 7277–7283.
40. P. A. Connor, K. D. Dobson and A. J. McQuillan, *Langmuir*, 1999, 15, 2402.
41. J. W. Bullard, M. J. Cima; *Langmuir* **2006**, 22, 10264-10271.



## 第二章

### ヒドロキシルラジカル生成機構に基づく

### ルチル型酸化チタンの酸素生成活性向上への検討

#### (要旨)

第一章では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  について、酸素( $\text{O}_2$ )生成の中間体( $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$  構造)とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )との関与を見出した。その中間体では  $\text{O}_2$  生成(主反応)と  $\cdot\text{OH}$  生成(副反応)が競争して起こり、 $\text{Ti}$  の持つ電荷の符号が優劣に関わると考察した。(100)面は他の結晶面と比べて  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が高い。そして、(100)面電極のみ、表面の酸化反応速度に対応する光酸化電流が時間に対して大幅に減少した。この違いが、その中間体の  $\text{O}_2$  への酸化分解し難さに由来するなら、 $\text{pH}$  の高い条件では、中間体に含まれる  $\text{Ti}$  は表面水酸基( $\text{Ti}\cdot\text{OH}$ )の吸着により負電荷を供与されるため、(100)表面の酸化反応速度が時間に対して減少しなくなるはずである。そして、その  $\text{pH}$  条件では、他の結晶面上の中間体の  $\text{Ti}$  も負電荷を持つはずなので、その中間体からの  $\cdot\text{OH}$  生成に結晶面間の優劣はなくなるはずである。以上の 2 点を実証するため、中間体の  $\text{Ti}$  が正と負の異なる電荷を持つと予想される、(100)と(110)の面の電極を用いて、光酸化電流の経時変化と  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を、塩基性水溶液( $\text{pH}\geq 9.6$ )の条件で調査した。その結果、塩基性の条件では(100)面の光酸化電流の減少は抑制された。そして、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率に(100)と(110)の面での差はなくなった。このことは、塩基性条件では、その中間体からの  $\cdot\text{OH}$  生成に優劣はなくなり、この 2 種の結晶面では、同じように中間体が酸化分解して  $\text{O}_2$  になることを示唆する。

これまでの第一章と第二章を通じて得られた  $\cdot\text{OH}$  の知見により、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の  $\text{O}_2$  生成における問題と、その解決法を見出すことに成功した。

## 2.1. 諸言

本論文の第一章では、ルチル型  $\text{TiO}_2$ (100),(110)及び(001)の面の単結晶板の電極を用いて、紫外光照射下の中性水溶液(pH6.7)中で水を光酸化し、生成した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量した。その結果、水中でこれらの結晶面上で起こる光酸化反応は、水を酸化して  $\text{O}_2$  を発生する反応にほぼ由来すること、その過程では  $\cdot\text{OH}$  はほとんど生成しないことを示している。すなわち、ルチル型  $\text{TiO}_2$  では、 $\cdot\text{OH}$  は  $\text{O}_2$  生成の中間体としての寄与は小さいと結論された。 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は小さいが、3 種の結晶面間で違いが見られた。(110)と(001)の面に比べて、(100)面の電極での  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は比較的高い。この結果と、過去の  $\text{TiO}_2$  の研究報告により、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連が見出された。

第一章の終盤では、 $\cdot\text{OH}$  は  $\text{O}_2$  生成の中間体であるペルオキシ( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )構造の酸化を経て生成すると考察した(図 1)。 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造が酸化により開裂する際、 $\text{Ti-O}$  結合と  $\text{O-O}$  結合のどちらで開裂するかにより、その後の反応が変わる。 $\text{Ti-O}$  結合で開裂すれば、 $\text{O}_2$  生成(主反応)に繋がる。一方、 $\text{O-O}$  結合で開裂すれば、 $\cdot\text{OH}$  生成(副反応)に繋がる。これらの開裂を起こす酸化反応は、正電荷を持つ光励起正孔により起こる。 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{Ti}$  の電荷が正のずれる(バルクに対して)場合、 $\text{Ti-O}$  結合の開裂は、光励起正孔が静電的な反発により抑制される(「電荷のずれ」の詳細な説明は第一章に譲る)。一方で、競争する  $\text{O-O}$  結合の開裂は相対的に有利になるので、 $\cdot\text{OH}$  生成の効率が向上する。形式的な電荷の計算により、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(100), (110)及び(001)の 3 種のうち、(100)面のみが、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{Ti}$  の電荷が正のずれると予想された。そのため、(100)面では  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が、他の結晶面に比べて高いと考察した。

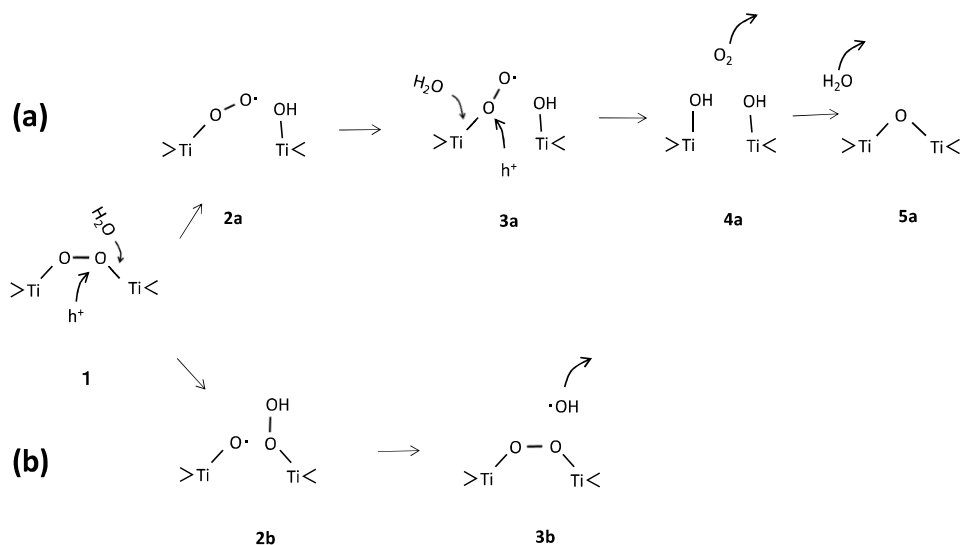


図 1. ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)から開始する (a) O<sub>2</sub> 生成と(b) ·OH 生成の可能性がある反応段階

また、光酸化電流の経時変化でも結晶面に依存性が見られた(図 2)。3 種の結晶面の中で(100)面の電極のみ、光酸化電流は徐々に減少して、最終的に初期の半分程になることが判明した。光酸化電流は、光触媒表面の光励起正孔による酸化反応が起因して発生する(「序章」を参照)。そして、既述したように、光酸化電流はほぼ酸素生成に由来する。すなわち、光酸化電流が次第に減少することは、(100)表面での、水の酸化による酸素生成が徐々に遅くなることを示唆する。

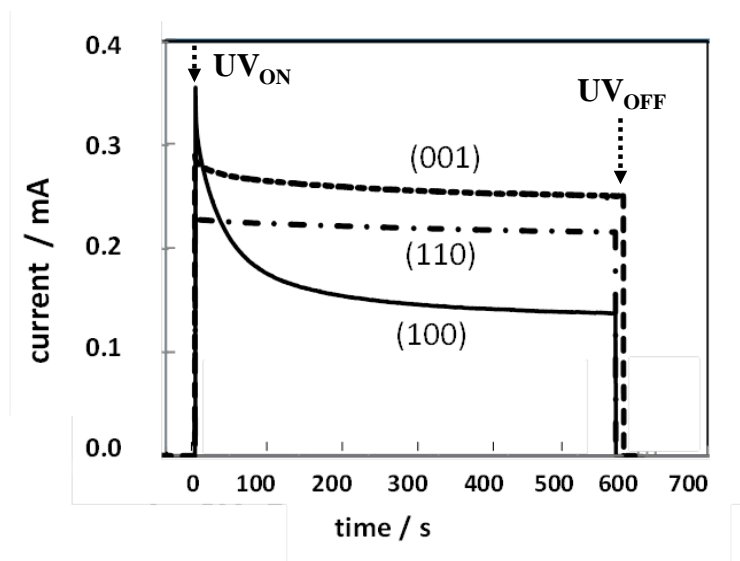


図 1 . 溶存酸素測定中のルチル型  $\text{TiO}_2(100)$ ,  $(110)$ ,  $(001)$ 電極の電流時間曲線;  
 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7)中、1.3V(Ag/AgCl)電極電位で測定。

(100)面では、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷は正にずれるため、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が起こりにくい状態であると予想される。Ti-O-O-Ti 構造が分解せずに残ると、酸素生成反応の為の構造(ブリッジ構造, Ti-O-Ti)が再生せず、継続して酸素生成を行うことができなくなる(詳しくは第一章を参照)。その結果、光酸化電流は徐々に減少したと考察した。

ルチル型 TiO<sub>2</sub> では、(100)面は比較的エネルギーの低い結晶面の 1 つであり<sup>(1-4)</sup>、高温で得られる高結晶性の大きな粒子表面には、その結晶面が現れ得る<sup>(5)</sup>。そのような TiO<sub>2</sub> 粒子で O<sub>2</sub> 生成を行う場合、少なくとも(100)面では、徐々に O<sub>2</sub> 生成速度が低下する可能性がある。そのため、ルチル型 TiO<sub>2</sub> での O<sub>2</sub> 生成の効率化には、この問題の解決が重要である。

(100)面で光酸化電流の減少は、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が抑制されることに由来するならば、その Ti の電荷が負にずれる条件では、光酸化電流の減少は抑制されるはずである。pH が高い水溶液では、化学吸着水(Ti-OH)の吸着<sup>(7)</sup>により、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷(+1/3)はさらに負にずれると予想される(図 3)。それにより、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が促進されるので、水の酸化に由来する光酸化電流の減少は抑制される。

また、Ti-O-O-Ti 構造での O<sub>2</sub> 生成は、<sup>•</sup>OH 生成と競争して起こる(本論文の第一章)。そのため、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が促進されることは、<sup>•</sup>OH 生成が逆に抑制されることに繋がる。それにより、塩基性水溶液では、中性水溶液(pH6.7)で見られたような結晶面依存性が見られなくなると予想される。

中性水溶液(pH6.7)で、<sup>•</sup>OH 生成の電流効率が結晶面の間で異なるのは、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷のずれ方が異なるためと考察した(本論文の第一章)。Ti の電荷が正にずれる (100)面と、Ti の電荷が負にずれる(110)面では、特にその差は大きい。塩基性水溶液では、化学吸着水(Ti-OH)の吸着により、(100)面では、Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷

は負にずれる(-2/3)と予想される<sup>(6,7)</sup>。一方、(110)面では、Ti はバルクと同じ配位数(6 配位)であるので、化学吸着水(Ti-OH)の吸着は受け付けない<sup>(8)</sup>。その結果、塩基性水溶液では、(100)面と(110)面の Ti-O-O-Ti 構造の Ti は、共に同程度の負電荷を持つと予想される(図 3)。その結果、塩基性水溶液では、(100)面での $\cdot\text{OH}$  生成は、(110)面と同程度まで抑制されるので、この 2 種の結晶面の間に $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の差はなくなり、ほぼ等しくなると推測される。

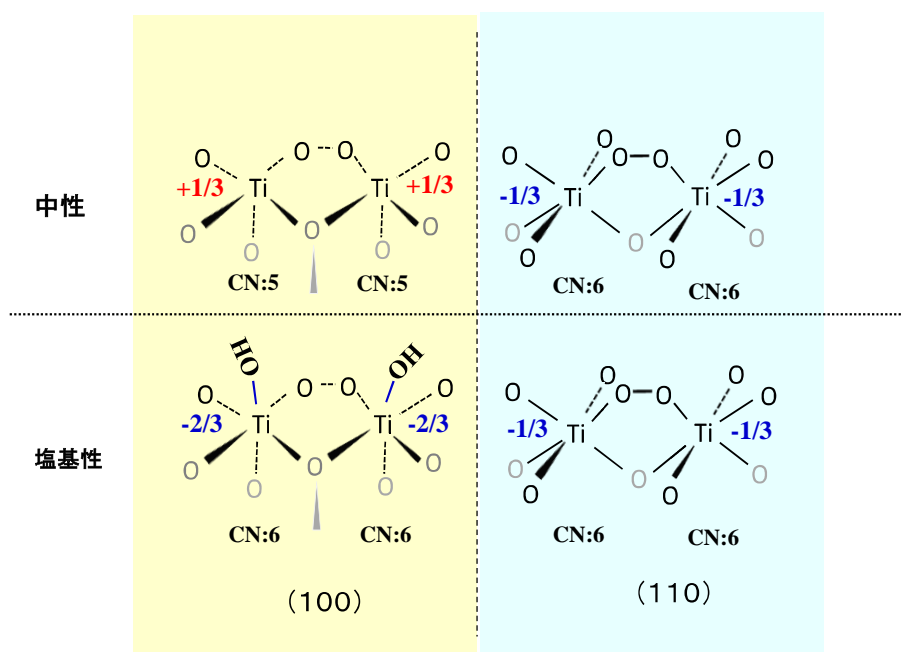


図 3. ルチル型  $\text{TiO}_2$  表面のペルオキシ構造の pH に対する期待される変化；  
(100)と(110)の面についての変化。

CN:チタン(Ti)の酸素(O)への配位数, Ti の脇に予想される形式的な電荷を記述。

第一章で行った、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成の関連付けにより、(100)面での光酸化電流が減少する原因やその解決法を仮説たてることができた。加えて、その仮説が正しい時に観察される現象(光酸化電流の経時変化と、 $\cdot\text{OH}$  生成の結晶面依存性の pH に対する変化)も予測できた。

本研究では、上の仮説を実証するため、光酸化電流の経時変化と、水の光酸化で生成する  $\cdot\text{OH}$  を、pH ごとに比較をした。中性(pH6.7)の知見は、第一章のものを利用した。塩基性での  $\cdot\text{OH}$  生成量は、塩基性水溶液で機能する蛍光プローブ剤との反応生成物を定量することで推測した。ここでは、第一章と同じく、水の光酸化反応による生成物に限定するために、 $\text{TiO}_2$  の電極を用いて、光酸化反応の解析を行うことにした。水の光酸化は、第一章と同様に結晶配向性の高いルチル型  $\text{TiO}_2$  の単結晶の電極を用いて行った。第二章での調査は、上記のことを確認するため、(100)と(110)の面の結晶面について行った。ルチル型  $\text{TiO}_2$  の結晶構造モデルと結晶面の構造は第一章に示されている。

この実験を経て、pH 変化が、光酸化電流の経時変化と、 $\cdot\text{OH}$  生成の結晶面依存性に与える影響を見出した。第二章の終盤では、提案した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の生成機構を基に、pH 変化による影響を考察した。

## 2.2.実験

### 2.2.1. 試薬・溶媒

硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Nacalai Tesque, Inc.)、水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ , Nacalai Tesque, Inc.)、30%過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Santoku Chemical Industries, Co., Ltd)、テレフタル酸(TA, Nacalai Tesque, Inc.)及び 2-ヒドロキシテレフタル酸(TAOH, Wako Pure Chemical Industries, Ltd)は、購入したものをそれ以上の精製を行わずに使用した。実験に用いた全ての溶液は、Milli-Q で清浄化された超純水を用いて調整した。

### 2.2.2.酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )単結晶

#### 2.2.2.1.単結晶電極の作製

(100)と(110 に配向したルチル型  $\text{TiO}_2$  の単結晶板(10mm×10mm×1mm)は、**Nakazumi Crystal Laboratory Co.** より購入した。単結晶板の導電性を向上させるため、アルゴンで希釈された 0.5%水素ガス(Sumitomo Seika Chemical Co., Ltd.)で満たされた環状炉の中で、700°C で 6 時間加熱した<sup>9)</sup>。 $\text{TiO}_2$  単結晶電極作製のため、単結晶板を約 1/4 の寸法に切断後、その背面にリード線をはんだにより取り付け付けた。続いて、単結晶板の表面以外を耐水性のエポキシ樹脂により覆い隠した。第一章で使用した市販のエポキシ接着剤は、塩基性水溶液に溶解して電解液を汚染する。電解液の汚染を防ぐため、耐塩基性エポキシ樹脂(昭和電工製)を用いて、新たに塩基性水溶液用の電極を用意した。

#### 2.2.2.2.電気化学的清浄化

$\text{TiO}_2$  単結晶電極での電気化学的調査を行う前に、表面を電気化学的に清浄化させた。その清浄化操作では、0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH6.7)中でのサイクリックボルタモグラム(CV 曲線)を描き続けた。この曲線は、-0.9 と 1.8 V (vs Ag/AgCl)の領域で、電極電位を 50 mV  $\text{s}^{-1}$  の速度で繰り返し操作することで得られた。

#### 2.2.2.3.平坦さと結晶配向性の調査

単結晶表面の平坦さと結晶配向性は、上記の電気化学的な清浄化の後に確認した。単結晶の平坦さは、Nano Navi (SII technology, Inc.) の DFM タッピングモード (Scan frequency:1.00Hz, needle: SI-DF3R (100)) を用いた、原子間力顕微鏡(AFM)の画像撮



影により確認した。その結果、いずれの結晶面でも、その表面は傾斜角  $\leq 5^\circ$  のほぼ平坦に近い構造であることが判った(AFM 像は掲載していない)。

そして、結晶配向性の調査は、FE-SEM (SU-8230, Hitachi)を用いて、単結晶板の電子後方散乱回折(EBSD)のパターンの測定で行った。いずれの結晶面でも、独特な電子性回折像(菊池パターン)が確認された。同じ単結晶上で電子線の照射位置を変えても、同様なパターンを得ることができ、単結晶表面の結晶配向性は統一されていることを示唆する。それらのパターンを利用して、配向する結晶面を計算により推測すると、単結晶の結晶配向性に等しいことが判った。すなわち、(100)面に配向した単結晶の表面も、同じく(100)面に配向していること、そして、(110)面の単結晶でも同様であることが判明した(菊池パターンとマッピングデータは掲載しない)。

### **2.2.3.水の光酸化と $\cdot\text{OH}$ の定量**

#### **2.2.3.1.水の光酸化**

水の光酸化は、2種の電気化学セル A と B で行った。これらのセルの作用電極には、共に  $\text{TiO}_2$  単結晶電極を用いた。追実験として行った pH6.7 の実験は、「電気化学セル A」を用いた。そして、塩基性水溶液での水の光酸化は「電気化学セル B」を用いた。セルの他の電極や構造の詳細な説明は「第 0 章」に譲る。水の光酸化における、電位の印加や電流値測定は、ポテンシオスタット(HSV-100, Hokuto Denko, Inc.)とデータロガー(Type GL200, Graphtec Co.)により行った。水の光酸化は、作用電極に電極電位を印加した状態で、LED 灯(Model L10561, Hamamatsu Photonics)の紫外光(365nm)を照射することで行った。電気化学セルにおける、作用電極への紫外光の照射光パワー( $7.0 \text{ mW cm}^{-2}$ )は、パワーメーター(TQ8210 and Q82017A sensor, Advantest Co.)を用いて測定された。電気化学セル容器による紫外光吸収を考慮するため、照射光パワーの測定は電気化学セルの空容器を介して行った。この照射光パワーを用いる理由は、第一章の「実験」の項で述べた理由と同じである。

### 2.2.3.2. $\cdot\text{OH}$ 定量

$\cdot\text{OH}$  定量では、水溶液の pH により蛍光プローブ剤を使い分けた。中性水溶液(pH6.7)ではクマリン、塩基性水溶液(pH $\geq$ 9.6)ではテレフタル酸(TA)を、それぞれ蛍光プローブ剤に用いた。中性条件では、2.0mM クマリンと 0.1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液を使用した。ガラス栓を装着した電気化学セル A をこの電解液(115mL)で満たして、電気化学セル内部の気泡を取り除いた。水の光酸化前に、この電解液に窒素を 1 時間透過した。一方、塩基性条件では、TA と水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ , pH 調整剤)を含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH9.6 と pH12.5)を使用した。電気化学セル B をこの電解液(40mL)で満たし、水の光酸化前に、この電解液へ窒素を 1 時間透過した。これらの電解液に窒素を透過する理由は、第一章の「実験」の項で述べた理由と同じである。塩基性条件では、長時間の光酸化なので、窒素を透過しながら行った。 $\cdot\text{OH}$  定量は、これらの電解液中に発生した  $\cdot\text{OH}$  と蛍光プローブ剤との反応生成物の定量により行った。反応生成物の定量は、蛍光分光光度計(Model 850, Hitachi. Ltd)を用いた蛍光スペクトル測定により行った。その詳細な説明は「第 0 章」に譲る。

$\text{O}_2$  の定量はこの第二章では行わなかった。第一章で用いた溶存酸素(DO)計が、酸性や塩基性の水溶液ではガス透過膜(テフロン製フィルム)が劣化するためである。

## 2.3.結果と考察

### 2.3.1.結果

#### 2.3.1.1. $\cdot\text{OH}$ 生成機構の電気化学的な裏付け調査

この第二章では、光酸化電流の経時変化と  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を、中性から塩基性の条件で比較した。この調査には、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造が酸化により開裂して、 $\cdot\text{OH}$  が生成することが前提になる(本論文の第一章より)。

この  $\cdot\text{OH}$  生成の機構を提案するにあたり、これまでの  $\cdot\text{OH}$  生成についての議論も考慮した。 $\text{TiO}_2$  上での  $\cdot\text{OH}$  生成機構は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末を用いて議論されてきた<sup>(10-12)</sup>。その調査では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  分散液中に(過酸化水素) $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると、 $\cdot\text{OH}$  生成量が増加することが見いだされている。水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化分解では、 $\cdot\text{OH}$  ではなく  $\text{O}_2$ <sup>(13)</sup> と酸素アニオンラジカル( $\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>(10,11)</sup> が生成するはずである。そのため、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の関与ではないと考察された。

その後、本研究室の角間氏の調査により、ルチル型  $\text{TiO}_2$  に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が化学吸着すると、ペルオキシ( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )構造になることを確認した<sup>(14)</sup>。同じ構造は、水中でルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光を照射しても確認された<sup>(14, 15)</sup>。そのため、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による  $\cdot\text{OH}$  生成量の増加は、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ構造が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着で  $\text{TiO}_2$  表面に導入されたためだと考察された。そして、水の光酸化中の  $\cdot\text{OH}$  生成も、この構造が関与していると考えられた。

第一章では、これらの知見を利用して、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連を考察した。しかし、 $\text{TiO}_2$  粉末分散系では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加の効果は、 $\text{TiO}_2$  の酸化と還元のどちらの反応に寄与するか明確ではないという問題が残った。

そこで、まずは、上記の前提が正しいことを示すため、酸化反応を経た  $\cdot\text{OH}$  生成に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加が与える効果を調査した。

図 4 は、中性水溶液(pH6.7)中で生成した $\cdot\text{OH}$  量を示す。 $\cdot\text{OH}$  量は本論文の第一章と同様に、ウンベリフェロンの蛍光スペクトルの測定により推測された(詳細は「第 0 章」に記述)。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む水溶液では、紫外光照射のみでもウンベリフェロンは発生する(図 5)。この紫外光照射のみで生成するウンベリフェロンを差し引いて、水の光酸化を経て生成したウンベリフェロンの濃度を求めた。 $\cdot\text{OH}$  量は、ウンベリフェロン濃度に電解液容量(0.115L)を掛け、ウンベリフェロンの収率(0.07)で除することで得られた。ここでも、第一章の図 4 で行ったように、光酸化電流値の差を補償するため、生成した $\cdot\text{OH}$  量は、光酸化電流の電気量(Q)により規格化されている。その電気量(Q)は光酸化電流を時間について積分して算出された。

$\text{H}_2\text{O}_2$  濃度(0.1mM)とクマリン濃度(2.0mM)は、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応(速度定数: $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(46)</sup>や $\cdot\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応(速度定数: $2.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(47)</sup>より、クマリンと $\cdot\text{OH}$  との反応(速度定数: $2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(48)</sup>が優勢になるように設定した。本論文の第一章の図 4 より、 $>0.75\text{mM}$  のクマリン水溶液中であれば、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応より、 $\cdot\text{OH}$  とクマリンとの反応が優勢になると考察した。また、クマリンは  $\text{H}_2\text{O}_2$  より 20 倍濃厚なので、任意の濃度の $\cdot\text{OH}$  に対して、クマリンは  $\text{H}_2\text{O}_2$  よりも 1000 倍以上の速度で反応すると予想される。そのため、この調査では、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応や、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応の影響は小さいと判断した。

$\text{H}_2\text{O}_2$  を含まない条件(Without  $\text{H}_2\text{O}_2$ )のデータは、本論文の第一章の図 4 のデータを基に算出した。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む条件(With 0.1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ )の結果は、2.0mM クマリンと 0.1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7)で得られた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む条件での光酸化は、論文の第一章の、 $\cdot\text{OH}$  定量のための水光酸化と同じ条件で、1 回のみ行った。

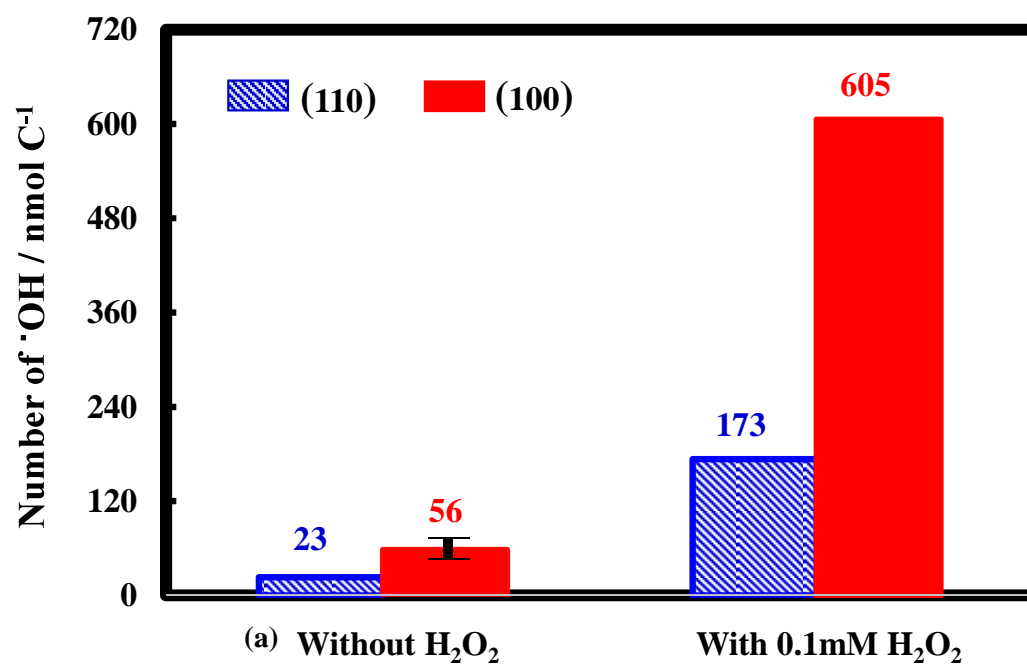


図 4. TiO<sub>2</sub> 電極の光酸化反応で生成する ·OH への H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加の効果；

(110)面:(青縞の柱), (100)面:(赤塗りの柱),

Without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無し,

With 0.1mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.1mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と 2.0mM クマリンの 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(pH6.7)で

光酸化により生成した ·OH。 (a)は本論文の第一章の図 4 を基に算出。

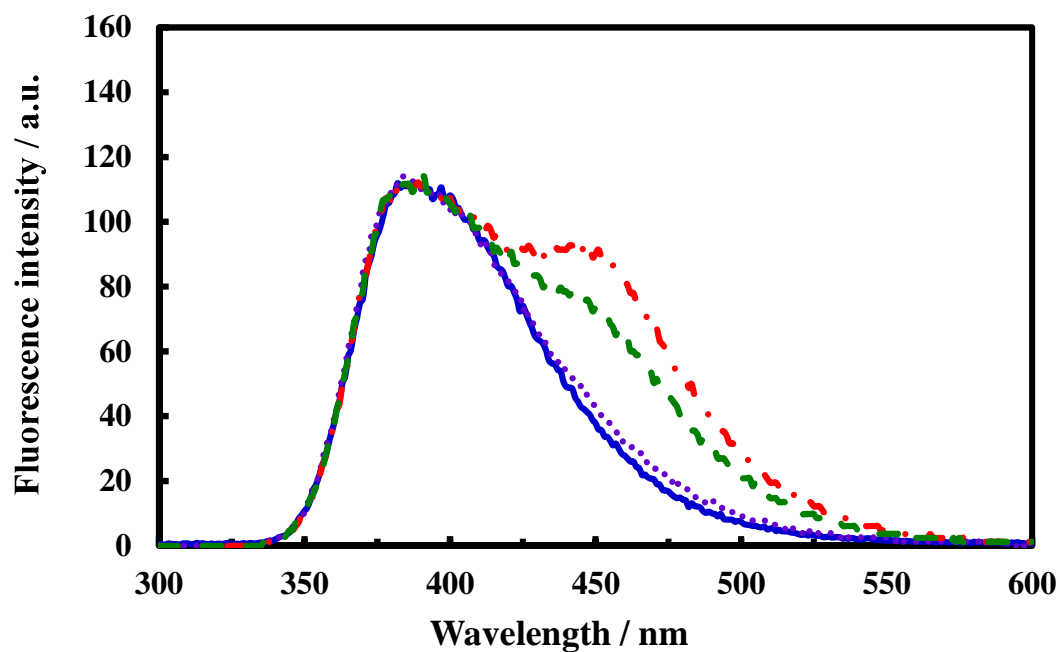


図 5. 試料溶液の蛍光スペクトル； 試料溶液は紫外光照射前(青の実線)と後(紫の点線)

及び、光酸化後((100)面:赤の一点鎖線, (110)面:緑の破線)の電解液から調整。

その電解液は、2.0mM クマリンと 0.1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7)。

水の光酸化は 1.3V で 30 分間行った。試料溶液の調整法は、「第 0 章」に記した。

$\text{H}_2\text{O}_2$  を電解液に添加することで、(110)面と(100)面の両方で、 $\text{TiO}_2$  の光酸化による $\cdot\text{OH}$ の生成量は増大した。このことは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加により、 $\cdot\text{OH}$  生成のための光酸化反応が促進したことを示す。水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化分解では、 $\text{O}_2^{(13)}$ と酸素アニオンラジカル ( $\cdot\text{O}_2$ )<sup>(10,11)</sup>が生成する。このことは、 $\cdot\text{OH}$  生成量増加には、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化分解は関与していないことをしめす。

一方で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が表面に化学吸着するとペルオキシ( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )構造が発生することが過去に報告されている<sup>(14)</sup>。この  $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造は、水中でルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末に紫外光を照射しても、それと等価な構造の発生が確認されているので<sup>(14,15)</sup>、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による $\cdot\text{OH}$  生成量の増加は、光酸化反応による $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ構造が表面に導入されたことに起因すると考察した。そして、水の光酸化中の $\cdot\text{OH}$  生成もこの構造が関与すると考えられる。

以上のことから、 $\cdot\text{OH}$  は  $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造に関する酸化反応により生成することが確認された。よって、第一章で提案した、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造が酸化により開裂して $\cdot\text{OH}$  が生成するという機構は妥当であると判断した。このことを念頭に置き、塩基性水溶液でも同様に、水光酸化で発生する $\cdot\text{OH}$  定量を行うことにした。

### 2.3.1.2.水の光酸化

第一章と同様に、まず、水を光酸化する為の電極電位を選択した。その選択の為、塩基性水溶液中での紫外光照射下での電流電圧曲線を測定した。

図 6 は 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 9.6 と pH12.5) 中での電流電圧曲線を示している。この電流電圧曲線は、光照射(UV)か暗所(Dark)条件下で、-0.9V~1.8V の電位領域中を、その曲線が定常的になるまで、一定速度( $50\text{mV s}^{-1}$ )で繰り返し走査して得られた。この電流電圧曲線は、電気化学セル B で得られた。

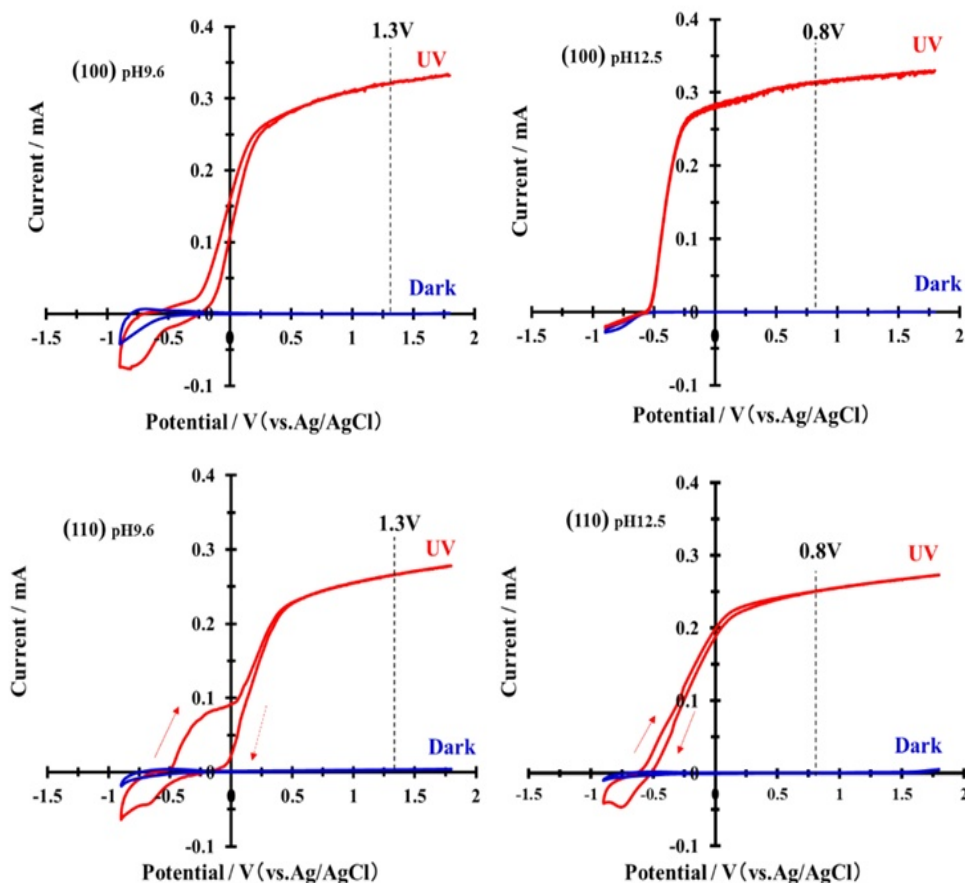


図 6.ルチル型  $\text{TiO}_2$ (100), (110)電極の紫外光照射下(UV)と暗所下(Dark)の電流電圧曲線; 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH9.6 又は pH12.5)中の走査速度  $50\text{mV s}^{-1}$  で測定された CV 曲線。



紫外光照射下では、 $U > \sim -0.5V$  の電極電位で光酸化電流は発生し、さらに正電位を印加するとその光酸化電流は増大する。本論文の第一章で、光酸化電流は主に、 $TiO_2$  の光励起正孔で水が酸化して  $O_2$  が生成する反応に由来すると示された。第一章の中性水溶液(pH6.7)と、この第二章の塩基性水溶液(pH $\geq$ 9.6)の成分( $H_2O$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ )は共通なので、図 6 の光酸化電流もまた、水の酸化反応に由来すると考察した。 $TiO_2$  電極に対して正電位を印加した時の効果は、第一章の図 1 の説明で述べたことと同じと考えられる。

pH9.6 のみ、実線矢印のスキャンでのみ過渡的な電流が発生する、この電流は光酸化電流の立ち上がりを負ヘシフトさせる。この電流は物理吸着水( $Ti\cdots OH_2$ ,  $\leq$ pH10.7 の領域でのみ観察される)<sup>6)</sup>の化学吸着水( $Ti-OH$ )へプロトン脱離を伴うので、pH12.5 の電解質溶液ではこの電流は確認できなかったと推測される。

光酸化電流がより大きな電極電位を選択することで、 $\cdot OH$  がより速く生成すると期待される。一方、pH9.6 では 1.4V、pH12.5 では 1.0V よりも正電位側の電位を印加すると、暗電流が発生することを確認した(データは掲載していない)。 $TiO_2$  表面での光酸化反応のみに注目するには、暗所条件下で電流がほぼ発生しない電極電位を選択する必要がある。そのため、pH9.6 では 1.3V、pH12.5 では 0.8V を水の光酸化のための電極電位に選択した。

### 2.3.1.3.光酸化電流減少率の比較

次に、選択した電極電位で発生する光酸化電流の経時変化を調査した(図 7)。これらの曲線は、pH9.6 と pH12.5 の電解液中での、紫外光照射下で発生する、光酸化電流の経時変化を表している。これら経時変化と、第一章で得られた pH6.7 での光酸化電流の経時変化を用いて、各 pH の光酸化電流の減少率を算出した(図 8)。減少率は、光照射直後を基準として、光酸化電流が定常的になるまで(約 10 分後)にどれほど減少したかを表す。減少率が低い程、光酸化電流はほとんど変化しないことを示す。ここでの定義式は、図 8 の上に記載した。

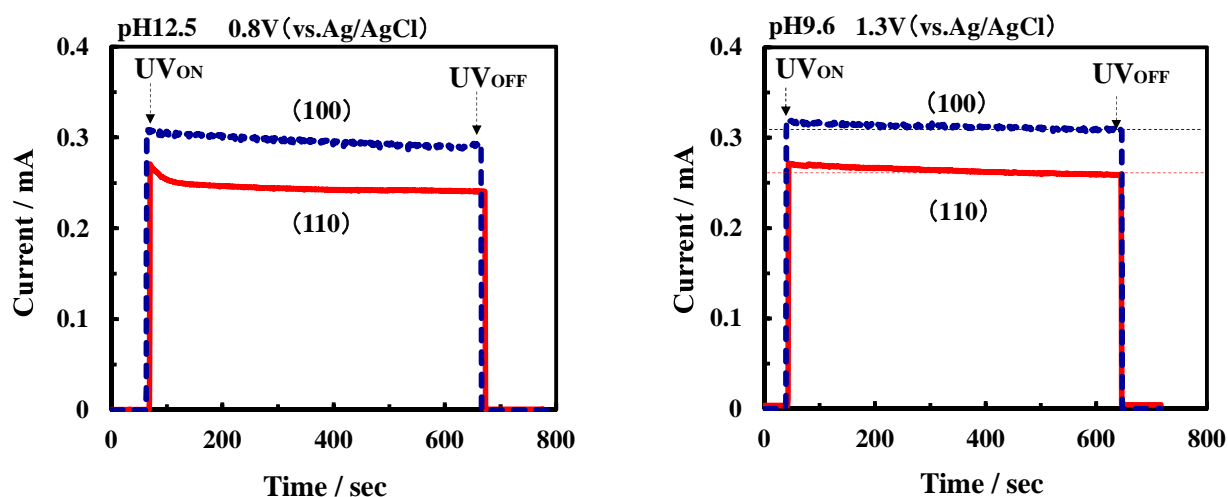


図 7.ルチル型  $\text{TiO}_2$ (100), (110)電極の電流時間曲線;

0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH9.6 又は pH12.5)中で測定。電極電位は図に記入されている。

測定条件は  $\text{UV}_{\text{ON}}$ (紫外光照射開始)と  $\text{UV}_{\text{OFF}}$ (紫外光照射終了)により区別される。

$$\left( \frac{I_{(10\text{sec})} - I_{(10\text{min})}}{I_{(10\text{sec})}} \right) \times 100 (\%)$$

$I_{(10\text{sec})}$  紫外光照射開始10秒後の光酸化電流値  
 $I_{(10\text{min})}$  紫外光照射開始10分後の光酸化電流値

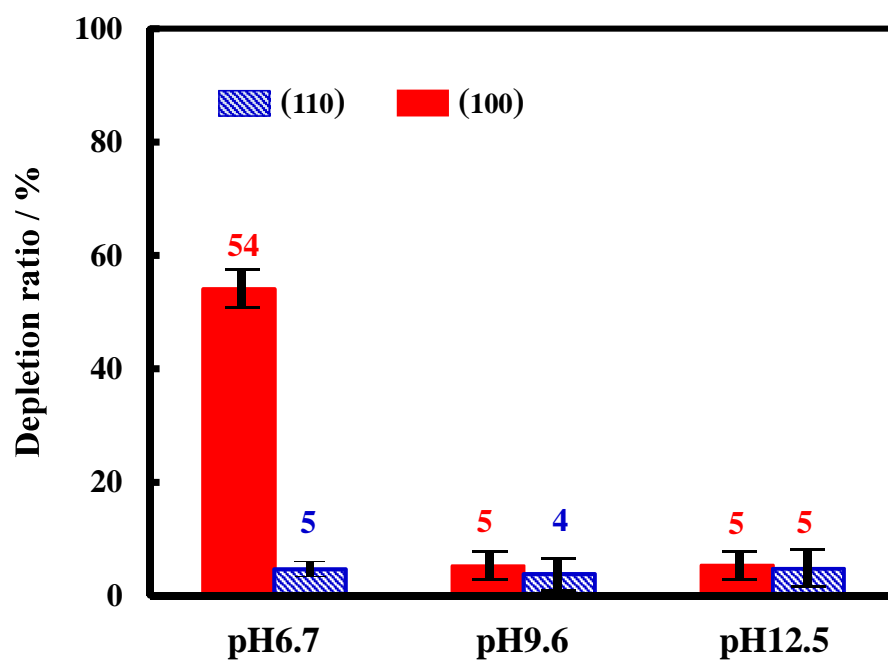


図 8. ルチル型  $\text{TiO}_2(100)$ ,  $(110)$ 電極の光酸化電流の減少率；

0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7, pH9.6, pH12.5)で発生した光酸化電流により算出。

pH6.7 での光酸化電流は本論文の第一章と同じ条件で測定した。

図 8 の光酸化電流の減少(pH6.7)は、(110)面では数%程度と小さいが、(100)面では、元の約半分まで減少した。一方で、 $\text{pH} \geq 9.6$  では、(100)面と(110)面の両方で、光酸化電流はほとんど変化しないことが判った。このことは、中性水溶液では、(100)表面の水の酸化反応は次第に遅くなるが、塩基性条件では、その速度の減少を抑えられることを示唆する。

第二章の諸言では、 $\text{pH}$  の高い条件で、(100)面の光酸化電流はほとんど変化せず一定であるなら、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の  $\text{O}_2$  への酸化分解が促進したことが原因として推測した。 $\text{O}_2$  生成と  $\cdot\text{OH}$  生成は、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造で競争すると考察している(本論文の第一章)ため、 $\cdot\text{OH}$  生成も、 $\text{pH}$  に対して変化すると予想される。続く調査では、(100)面と(110)面について、 $\text{pH} \geq 9.6$  での生成した  $\cdot\text{OH}$  の定量を行った。

#### 2.3.1.4. $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率における比較

$\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、蛍光プローブ剤である TA との反応生成物を定量することで推測できる。その反応生成物で TAOH は、図 9 のような試料溶液の蛍光スペクトル測定を行うことで定量される。試料溶液は、水の光酸化を行った電解液を用いて調整される。試料溶液の調整法、TAOH 濃度の計算法、及び、 $\cdot\text{OH}$  生成量の計算法の詳細は、「第 0 章」にて記述した。

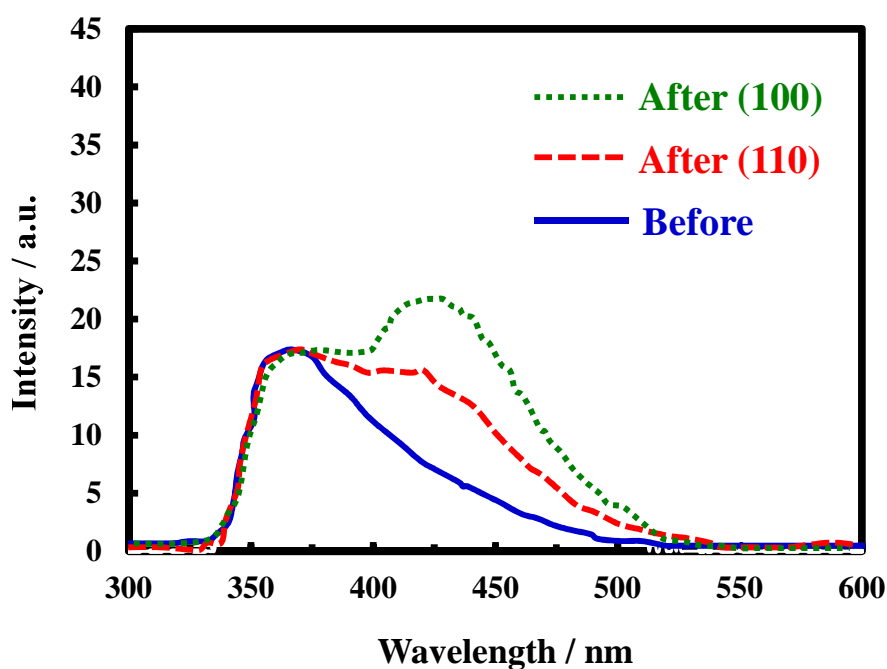


図 9. 試料溶液の蛍光スペクトル；

試料溶液は水を光酸化前(青の実線)と後の 0.4mM TA 酸を含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH12.5)から調整。水の光酸化は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(100)面(緑の点線)と(110)面(赤の破線)の電極により行った。

図 10 は、電解液中の TA 濃度と生成した TAOH 濃度の相関を示している。本論文の第一章の図 6 と同様に、光酸化電流値の差を補償するため、生成した TAOH の濃度は、光酸化電流の電気量(Q)により規格化されている。

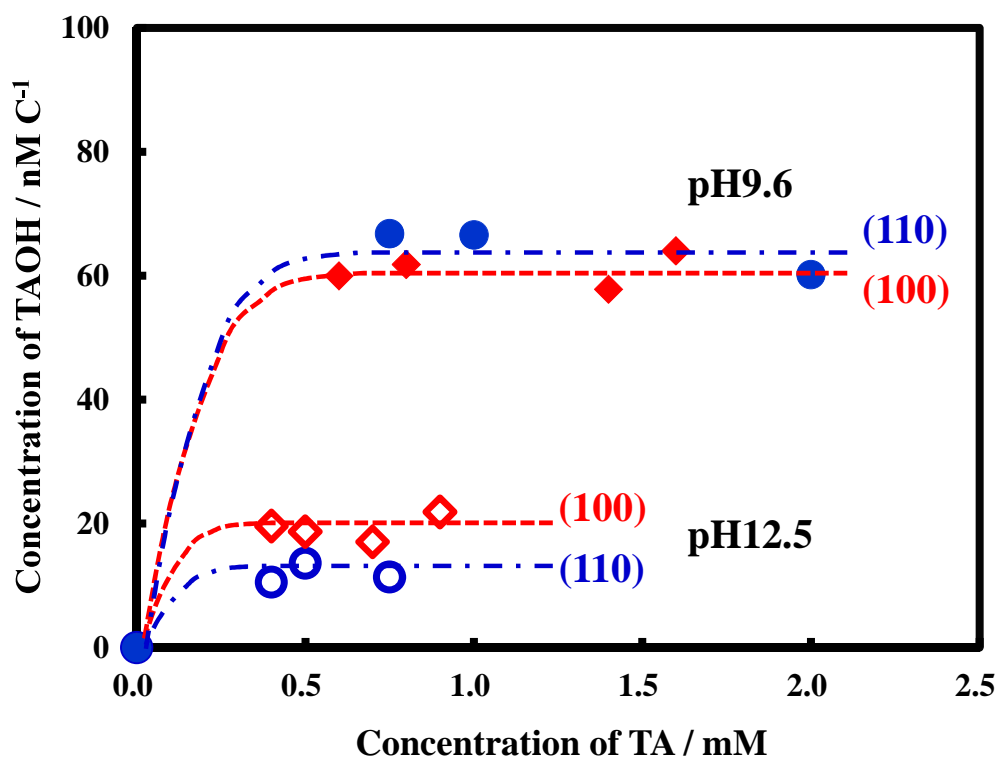


図 10. 電解液中の TA 濃度に対する生成した TAOH 濃度の相関 ;  
pH9.6(塗り潰し記号)と pH12.5(穴の開いた記号)の 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液での、  
(110)面(菱形)と(100)面(円)の TiO<sub>2</sub> 電極についての結果

図 10 によると、電解液中の TA がある一定濃度以上では、生成した TAOH の濃度は一定になることが判った。TA を含まない水溶液では、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応で過酸化水素が生成する反応(2 量化反応)が主に起こる。一方、TA が共存している条件では、上記の反応と TA と  $\cdot\text{OH}$  との反応が競争して起こるようになる。反応速度定数を比較すると、TA と  $\cdot\text{OH}$  との反応( $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(19)</sup> 及び  $\cdot\text{OH}$  の 2 量化反応( $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(16)</sup> の速度定数はどちらも大きいので、その反応速度は反応物の濃度に依存する。そのため、TA が濃厚になるほど  $\cdot\text{OH}$  との反応が促進され、生成した TAOH の濃度が増加する。そして、TA がすべての  $\cdot\text{OH}$  と反応できるほど濃厚になると、生成した TAOH の濃度は最大値となる。そのため、TA 濃度をさらに濃くしても、TAOH の濃度は増加せず、図 10 のようにほぼ一定の値を示すと考察した。また、TA 濃度に対して、TAOH の濃度が一定なのは、TA の光酸化反応により TAOH が生成しないことも示す。

さらに、電解液中の TA 濃度と光酸化電流の電気量(Q)の相関にも注目すると(図 11)、様々な TA 濃度条件でも光酸化電流の電気量の分散は小さく、ほぼ一定の値を示すことが判った。このことは、TA は  $\text{TiO}_2$  表面で起こる光酸化反応は影響しないことを示す。

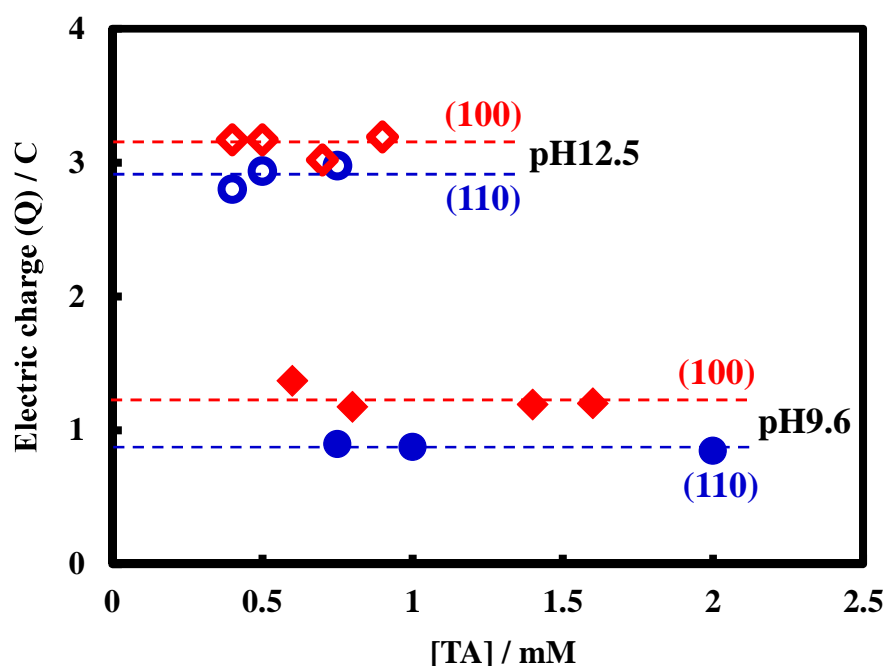


図 11. 電解液中の TA 濃度に対する光酸化電流の電気量(Q)の相関；  
pH9.6(塗り潰し記号)と pH12.5(穴の開いた記号)の 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液での、  
(110)面(菱形)と(100)面(円)の  $\text{TiO}_2$  電極についての結果

再び図 10 に注目すると、 $\text{pH} \geq 9.6$  の水の光酸化で生成する TAOH の濃度は(100)面と(110)面ではほぼ等しいことが判った。これは、第一章の pH6.7 の条件で確認された結晶面の効果とは異なる。電気量で規格化された TAOH 濃度であると考慮すると、これらの結晶面は、 $\cdot\text{OH}$  の単位電気量当たり生成量にほぼ差がなくなることを示唆する。 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率算出には、TA 濃度に対して飽和した条件の TAOH の濃度を利用した。



表 1. TiO<sub>2</sub>(100)及び(110)面の電極についての・OH 生成の電流効率

pH	TiO <sub>2</sub>	Area	Time	Q	[・OH adduct]	$\eta$ (・OH)×10 <sup>2</sup>
		cm <sup>2</sup>	hour	mC	nM	%
6.7 <sup>a</sup>	(100)	0.218	0.5	289±16	10.2±0.8	56±5
	(110)	0.177		433±19	6.30±0.52	23±2
9.6	(100)	0.266	1.0	1235±78	75.2±2.9	5.2±0.2
	(110)	0.248		873±21	56.3±2.7	5.5±0.3
12.5	(100)	0.266	3.0	3138±69	60.6±5.5	1.66±0.15
	(110)	0.248		2905±75	34.4±3.8	1.02±0.11

Q:光酸化電流の電気量, ・OH adduct: ウンベリフェロン(pH6.7)と TAOH(pH≥9.6),

$\eta$ :電流効率

<sup>a</sup>pH6.7 第一章のデータを用いて算出した。

表 1 に水の光酸化中の電気量(Q)、生成したヒドロキシルラジカルアダクト濃度([・OH adduct])、単結晶の表面積(マイクロメータで測定)、光照射時間、および、・OH 生成の電流効率(  $\eta$ (・OH))を示している。ヒドロキシルラジカルアダクトは、ウンベリフェロン(pH6.7)と TAOH(pH≥9.6)を示している。ウンベリフェロンのデータは、本論文第一章の図 6 を基に算出された。電気量は光酸化電流を時間により積分して計算される。・OH 生成(pH6.7)の電流効率は第一章で詳細に説明されている。pH≥9.6 では、TAOH 濃度(M=mol L<sup>-1</sup>に換算)に酸化反応の電子数(単結合の 1 電子酸化を仮定)、ファラデー定数(96485 C mol<sup>-1</sup>)を掛け、及び電解液容量(0.040 L)を掛け、続いて、光酸化電流の電気量(Q)と TAOH の収率(0.45)で除することで計算される。ここでは、・OH 生成の電流効率は百分率で換算されている。pH6.7~pH12.5 での・OH 生成の電流効率は、(110)と(100)の両方で~1%に満たないことが判った。

中性電解液(pH6.7)では、これらの結晶面間には、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率に差が見られた。この差は、塩基性条件下で小さくなりほぼ等しくなった。さらには、pH が高くなるにつれて、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は減少することも判明した； $\sim 0.1\%$ (pH6.7),  $\sim 0.01\%$ (pH $\geq 9.6$ )。

第一章では $\cdot\text{OH}$  生成の結晶面依存性は、ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)の Ti-O 結合の開裂の仕方に違いがあるためだと考察した。そのため、高い pH での結晶面依存性の消失は、Ti-O 結合に優劣がなくなったことを示唆する。また、(100)と(110)の面で $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が低下するのは、pH が $\cdot\text{OH}$  生成反応自体に影響することを示唆する。結晶面依存性の変化は、光酸化電流の減少率の由来を考えるときに役立つ。そして、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の pH に対する変化は、第一章で提案した。 $\text{O}_2$  と $\cdot\text{OH}$  の生成機構の裏付けに役立つ。そこで、まずは、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の pH 依存性について考察する。その考察された機構を基に、次に、結晶面依存性の pH に対する変化を議論する。最後に、pH の上昇が、光酸化電流の減少率に対してどのように影響したかを、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の変化を踏まえて考察した。

## 2.3.2.考察

### 2.3.2.1. $\cdot\text{OH}$ 生成への pH の影響

#### 2.3.2.1.1.生成反応の中間体への影響

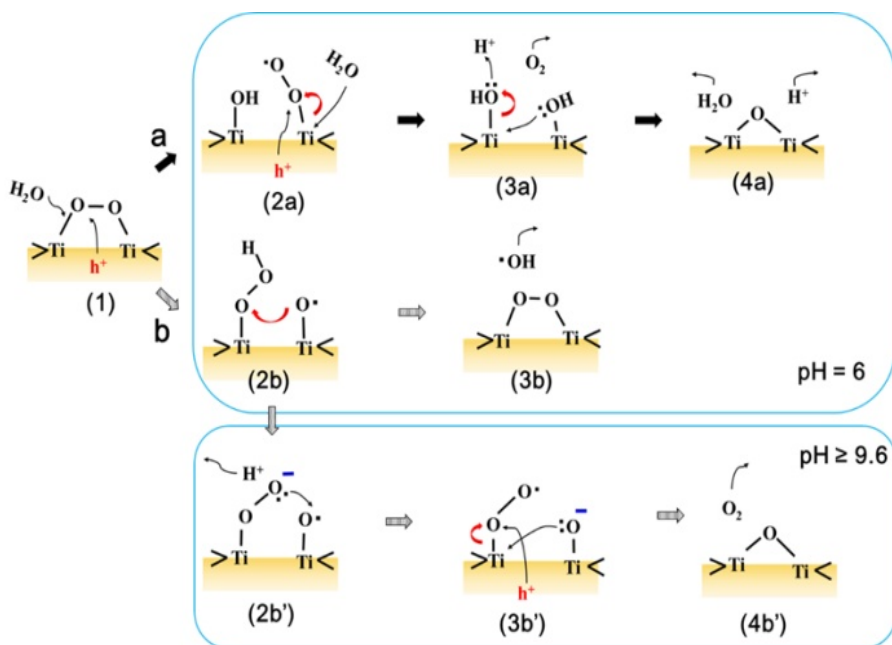
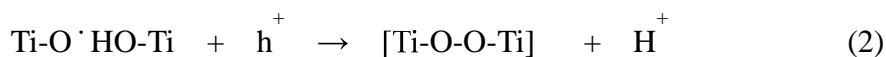
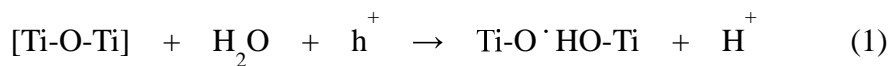


図 12. ペルオキシ構造( $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}$ )から開始する(a)  $\text{O}_2$  生成と(b)  $\cdot\text{OH}$  生成の可能性がある反応段階；塩基性条件では(b)よりも(b')が優勢になると考察した。

本論文の第一章では、水の光酸化で生成したペルオキシ構造は、 $\text{TiO}_2$  表面のブリッジ構造開裂により生成することが、現段階で最も有力であることを述べた。この経路では、以下の(1)と(2)のように進む。



まず、正孔の攻撃と水の求核付加を伴い、Ti-O-Ti 構造が開裂する(反応 1)。続いて、Ti-OH が酸化され、ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)が発生する(反応 2, 図 12-1)。Ti-O-Ti 構造のペルオキシ構造形成への関与は、ルチル型 TiO<sub>2</sub> 単結晶電極を用いた、光励起電子と正孔の再結合に由来する蛍光の波長と強度の調査により推測された<sup>(20-22)</sup>。酸素ラジカル(Ti-O<sup>•</sup>)の生成は、光照射下での ESR 測定により確認されている<sup>(23)</sup>。

ペルオキシ構造は Ti-O 結合と O-O 結合で構成されるので、図 12 で示すように、Ti-O 結合と O-O 結合において、酸化に伴いペルオキシ構造が開裂すると考えられる。

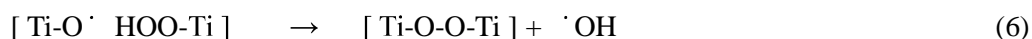
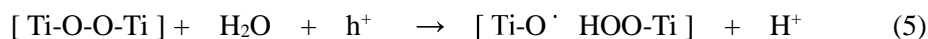
Ti-O 結合での酸化では酸素生成に繋がる(図 12-2a~図 12-4a)。ペルオキシ構造は、化学吸着した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と等価であり<sup>(14)</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が 2 電子酸化により酸素になることを踏まえると、ペルオキシ構造がさらに 2 段階の酸化することで酸素生成に繋がると考えられる。



Ti-O-O<sup>•</sup> 構造は過去の報告でも提案されている<sup>(20,21)</sup>。反応 3 では、ペルオキシ構造の Ti-O 結合に対して、水の求核付加を伴い正孔の攻撃が起こることによってその構造が開裂する。反応 4 では、Ti-OO<sup>•</sup> の Ti に対して正孔が攻撃し(図 12-2a)、さらにその Ti に対して隣接した Ti-OH の酸素が求核付加することで(図 12-3a)、酸素生成に伴い Ti-O-Ti 構造が再生する(図 12-4a)。

一方、O-O 結合での酸化では<sup>•</sup>OH 生成に繋がる(反応経路 12-2b, 3b)。反応 5 では、ペルオキシ構造の O-O 結合に対して、水の求核付加を伴い正孔の攻撃が起こることによってその構造が開裂する(図 12-2b)。Ti-O-O-H 構造の O-O 結合を、隣接した酸素ラジカル(Ti-O<sup>•</sup>)が攻撃すると、<sup>•</sup>OH 生成に伴いペルオキシ構造が再生する(反応 6, 図 12-3b)。ペル

オキソ構造の $\cdot\text{OH}$ 生成への関与は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加により $\cdot\text{OH}$ 生成が促進したことから推測される<sup>(10-12)</sup>。この第二章でも、 $\text{TiO}_2$ 電極を用いて、光酸化反応で生成する $\cdot\text{OH}$ の生成量が増加したことを示した(図 4)。酸素ラジカル( $\text{Ti-O}\cdot$ )生成は、光照射下での ESR 測定により確認されている<sup>(23)</sup>。 $\text{Ti-O-O-H}$ 構造の形成は、紫外線照射下で、 $\text{pH}2.7^{(15)}$ と  $\text{pH}6.7^{(14)}$ の水中の  $\text{TiO}_2$ 粉末について確認されている。そして、 $\cdot\text{OH}$ 生成は本研究において確認されている。



以上までが、**第一章**で提案された酸素と $\cdot\text{OH}$ の生成機構である。

この第二章では、 $\cdot\text{OH}$ の生成しやすさは pH 変化に伴い変化することが示された。 $\cdot\text{OH}$ 生成に関与するのは、図 12-2b の  $\text{Ti-O-O-H}$ 構造である。中戸らは、酸性( $\text{pH}2.4$ )と塩基性( $\text{pH}11.5$ )の水溶液中のルチル型  $\text{TiO}_2$ のに対して紫外光を照射した状態の FT-IR スペクトルを測定していた<sup>(15)</sup>。酸性水溶液中では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$ 構造と  $\text{Ti-O-O-H}$ 構造の両方のピークが確認される。一方、塩基性溶液中では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$ 構造のみが確認された。このことは、 $\text{Ti-O-O-H}$ 構造が pH により変化することを示唆している。

また、本研究室の角間氏は、中性(pH6.7)と塩基性(pH11.9)の水溶液中のルチル型  $\text{TiO}_2$  に紫外光を照射した状態でFT-IR スペクトルをより広い波数領域で測定を行った(図 13)。中戸らの報告と同様に、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造は中性と塩基性の両方で確認された。一方で、塩基性の水溶液でのみ、新たに  $\text{Ti-O}$  伸縮に由来する信号が確認された。このことは、pH 上昇により、中性水溶液とは異なる、 $\text{Ti-O}$  結合を持つ構造が発生することを示唆する。

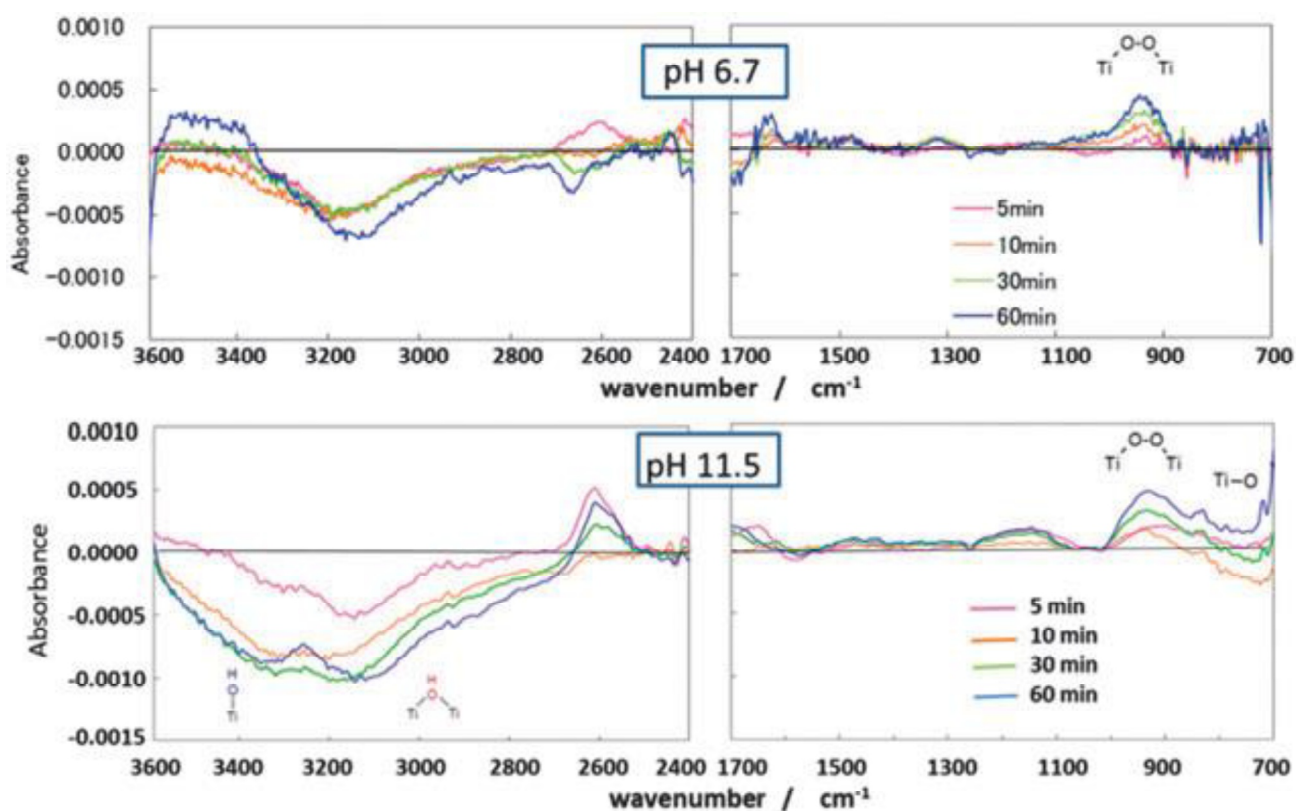
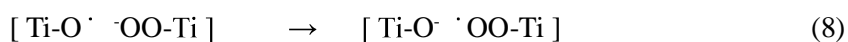
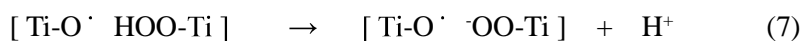


図 13.紫外光照射下でのルチル型  $\text{TiO}_2$  の FT-IR スペクトル；  
中性(pH6.7)と塩基性(pH11.9)の水溶液中

以上のことから、水溶液の pH が上昇すると、反応 5 で発生する[Ti-O-OH·O-Ti]構造から速やかにプロトンが解離して生成する[Ti-O-O·O-Ti]構造がより優勢になると考察した(反応 7, 図 12-2b')。[Ti-O-O·O-Ti]構造の酸素ラジカル(Ti-O·)の生成は、光照射下での ESR 測定により確認されている<sup>(23)</sup>。

反応 6 では、酸素ラジカルにより Ti-O-O-H の O-O 結合の酸化を起こすと提案されている。[Ti-O-O·O-Ti]構造でも同様の反応が起こるとすれば、そこでは水和した酸素ラジカル(·O) が生成するはず。·OH の pKa(11.9)<sup>(24)</sup>を基に考えると、少なくとも pH9.6 では·Oよりも·OHの方が優勢になる。仮に、Ti-O-O·の O-O 結合が酸化されるならば、生成した·Oはプロトンの付加により·OHとなるので、少なくとも pH6.7 と pH9.6 では、·OH 生成の電流効率は同程度になるはず。実際は、この 2 つの pH での結果を比較すると、1 桁ほどの差が見られる。そのため、[Ti-O-O·O-Ti]構造の酸化反応では、Ti-O-O·の負電荷を持つ酸素から電子が引き抜かれることを提案した(反応 8, 図 12-3b')。さらに、Ti-O-O·に対して正孔が攻撃し、その Ti に対して酸素イオン(Ti-O)が求核付加することで、酸素生成と共に元の Ti-O-Ti が再生する(反応 9, 図 12-4b')。ここでは、酸素イオン(Ti-O)による反応を提案しているが、pH の高さと水素付加の速度次第では化学吸着水(Ti-OH)になることをあり得る。その場合、その酸化反応は反応 4 に従う。



このように、pH が高い条件では、[Ti-O<sup>•</sup> HOO-Ti]構造からプロトンの解離が起こるため、<sup>•</sup>OH 生成が抑制され、<sup>•</sup>OH 生成の電流効率が減少したと考察した。

第一章の結晶配向依存性、第二章での pH 依存性は、提案された<sup>•</sup>OH 生成機構を支持する。この機構を基にして、結晶面依存性の pH に対する変化を考察した。

#### 2.3.2.1.2.結晶晶面依存性への影響

本論文の第一章では、中性水溶液中での<sup>•</sup>OH 生成効率の差は、バルクを基準とした、ペルオキシ構造の Ti が持つ電荷のずれに違いがあると考察した。この第二章でも、この電荷のずれに着目した。電荷のずれは、第一章で記した様に計算を行い見積もった。

本論文の第一章に従うと、pH6.7 では、ペルオキシ構造の Ti が持つ電荷のずれは、(100)面と(110)面上でそれぞれ、+(1/3)と-(1/3)である。このずれの違いは、第一章の図 2 のように、TiO<sub>2</sub> 由来の酸素の、ペルオキシ構造の Ti に対する配位数が異なることに由来する<sup>(2,8)</sup>; (100)面では 5 配位、(110)面では 6 配位(図 3)。

図 12 に従うと、TiO<sub>2</sub> 表面では Ti-O-O-Ti 構造の Ti-O 結合開裂で O<sub>2</sub> 生成、一方、O-O 結合の開裂により<sup>•</sup>OH 生成に繋がると考えられる。ペルオキシ構造の Ti の電荷が正にずれる場合、正電荷を持つ正孔の Ti-O 結合への攻撃が、静電的な反発により抑制される。その一方で、競争する O-O 結合開裂は相対的に有利になる。このような条件下では、<sup>•</sup>OH 生成は促進されるので。そのために、中性水溶液(pH6.7)中では、(100)面は(110)面に比べ、<sup>•</sup>OH 生成の電流効率が大きくなると考察した。

TiO<sub>2</sub> 表面には、物理吸着水(Ti<sup>•</sup>⋯OH<sub>2</sub>)と表面水酸基(Ti-OH)の両方が存在するが、水溶液中の pH が上昇につれ、物理吸着水(Ti<sup>•</sup>⋯OH<sub>2</sub>)が消え、代わりに化学吸着水(Ti-OH)がより支配的になる<sup>(6)</sup>。また、pH の上昇につれ、TiO<sub>2</sub> 表面は負電荷を帯びることが判っている<sup>(7)</sup>。この 2 点を基に、pH が高くなると化学吸着水が Ti に吸着することで負電荷を与えると考察した。ここで与えられる負電荷を、第一章で仮定したように-1 であると想



定する。

(100)面上のペルオキシ構造の Ti には、表面水酸基が吸着して負電荷(-1)が付与され、Ti の電荷は(+1/3)から(-2/3)にずれる(図 3)。一方で、(110) 面上では、ペルオキシ構造の Ti への、TiO<sub>2</sub> 由来の酸素の配位数は 6 である。この配位数はバルクでの Ti へ酸素の配位数に等しい(第一章 図 1)ので、表面水酸基の吸着が起こらない。そのため、pH が上昇しても、(110) 面上では、その Ti の持つ電荷にずれは生じない(図 3)。

結果として、(100)面と(110)面の両方で、ペルオキシ構造の Ti の電荷は負に同程度にずれるため、Ti-O 結合の正孔の攻撃による開裂に対する強さは同程度になる(図 3)。そのため、塩基性水溶液中では、(100)面と(110)面で、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の差は小さくなると考察した。

### 2.3.2.2.光酸化電流の経時変化への pH の影響

最後に、(100)面の電極での光酸化電流の減少率について考察する。pH6.7 では、(100)面上での Ti-O-O-Ti 構造の Ti-O 結合開裂による O<sub>2</sub> 生成が抑制される。その結果として、Ti-O-O-Ti 構造で競争して起こる<sup>・</sup>OH 生成の効率が、(110)面よりも高くなる。また、Ti-O-O-Ti 構造分解が抑制されるということは、O<sub>2</sub> 生成反応である、反応 1~4 が完結せず途中で滞ることを示唆する。そのため、酸素生成のためのブリッジ(Ti-O-Ti)構造は再生できず、次第に水分解速度が遅くなる。それが原因で、中性水溶液では、(100)面では光酸化電流は時間が経つにつれ徐々に減少したと考察した。

一方、pH≥9.6 では、(100)面上の Ti-O-O-Ti 構造の Ti の電荷は、表面水酸基の吸着により負にずれるため、Ti-O 結合の開裂が促進する。その結果、<sup>・</sup>OH 生成は、その Ti が同程度の負電荷を持つ(110)面と同じくらいまで抑制された。その一方で、Ti-O-O-Ti 構造の O<sub>2</sub> への酸化分解が促進されるため、光酸化電流の減少は抑えられたと考察した。

光酸化電流とは、表面の光励起正孔により酸化反応に起因して発生する。そのため、光酸化電流が時間に対して減少しないということは、(100)面の酸素生成の活性は、塩基性条件であれば一定に維持できることを示唆している。

## 2.4.結論

ルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶の(100)と(110)面の単結晶電極で、0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(pH6.7, 9.6, 12.5)中で水を光酸化し、生成した $\cdot\text{OH}$ の定量に成功した。 $\cdot\text{OH}$ の定量は、pH6.7ではクマリンとの反応生成物の定量、 $\text{pH}\geq 9.6$ ではテレフタル酸との反応生成物の定量、によりそれぞれ生成量を求めた。 $\cdot\text{OH}$ の生成量を基に電流効率を計算したところ、pH6.7では、結晶面毎に差が確認された((100)面：0.53%, (110)面：0.23%)。一方で、 $\text{pH}\geq 9.6$ では、その差は小さくなった(pH9.6:~0.05%, pH12.5:~0.01%)。また、光酸化電流の減少率にも注目すると、pH6.7では(100)面のみが時間に対して大きく減少するが、 $\text{pH}\geq 9.6$ では(100)面と(110)面の両方で、光酸化電流はほとんど減少しなかった。

第一章では、 $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率が結晶面ごとに異なるのは、バルクのTiに対する、ペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )のTiが持つ電荷のずれ方に違いがあることが原因と考察した。pH6.7では、ペルオキシ構造のTiが持つ電荷は、(100)では正、(110)では負に、それぞれずれる((100)： $\delta+1/3$ , (110)： $\delta-1/3$ )。ペルオキシ構造は、正電荷を持つ光励起正孔で酸化するので、Tiの持つ電荷のずれに、Ti-O結合開裂の方がO-O結合開裂よりも影響を受けやすい。そのため、(100)では(110)よりも、Tiの電荷が正にずれるため、Ti-O結合の開裂がより強く抑制される。その結果、 $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率に差が生じたと考察した。一方、 $\text{pH}\geq 9.6$ では、 $\text{TiO}_2$ 表面に負電荷を供与する化学吸着水( $\text{Ti-OH}$ )、Tiの持つ電荷は共に同程度負にずれる((100)面： $\delta-2/3$ , (110)面： $\delta-1/3$ )。そのため、(100)と(110)の面では、Ti-O結合での開裂し易さに差がなくなる。その結果、 $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率はほぼ等しくなった。それに伴い、(100)面では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$ 構造のTi-O結合開裂が促進する。そのため、光酸化電流の減少は、(110)面と同程度にまで抑えられたと考察した。このことは、塩基性条件では、(100)面の酸素生成活性は、(110)面と同程度まで改善されることを示唆する。

前章の結論を受け本章では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の場合は、中性水溶液中よりも、塩基性

水溶液中の方が、ペルオキシ構造からの酸素生成がより効率良く起こるので、酸素生成反応の効率は高くなると結論した。

## 2.5.参考文献

1. Energy Environ. Sci., 2015, 8, 2377-2382.
2. U. Diebold, Surf. Sci. Rep., 48, 5-8, 53-229.
3. H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, Theor Chem Acc, 2007, 117, 565-574.
4. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, J. Mater. Sci., 2011, 46, 855-874.
5. S. J. Hong, H. Jun, P. H. Borse, J. S. Lee, Int. J. Hydrog. Energy, 2009, 34, 3234-3242.
6. P. A. Connor, K. D. Dobson and A. J. McQuillan, Langmuir, 1999, 15, 2402.
7. J. W. Bullard, M. J. Cima; *Langmuir* **2006**, 22, 10264-10271.
8. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk; Surf. Sci. Rep., 2008, 63 (12), 515-582.
9. T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, Y. Nakato, J. Electroanal. Chem. 2003, 545, 99-107.
10. T. Hirakawa, Y. Nosaka, Langmuir 2002, 18, 3247-3254.
11. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, Appl. Catal., A, 2007, 325, 105.
12. J. Zhang, Y. Nosaka, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 10824.
13. P. Salvador, C. Gutierrez, J. Phys. Chem. 1984, 88, 3696-3698.
14. Y. Kakuma, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 1-8.
15. R. Nakamura and Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 1290-1298.
16. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data 1988, 17, 513-886.
17. B. Pastina, J. A. LaVerne, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9316-9322.
18. J. Zhang, Y. Nosaka, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1383-1391.
19. T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, R. P. Msddigapu, C. Minero and D. Vipne, J. Photochem. Photobiol., A, 2011, 222, 70.
20. R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi and Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 12975.
21. A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 11569.
22. Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, J. Phys. Chem. 1983, 87, 2402-2405.
23. O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, J. Phys. Chem. 1993, 97, 7277-7283.
24. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 17, 513

## 第三章

### 可視光応答光触媒での

### 酸素生成に対するヒドロキシルラジカルの寄与

#### (要旨)

主に、可視光応答光触媒であるビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )上の光酸化で生成する酸素( $\text{O}_2$ )とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の量的関係を、中性水溶液(pH6.7)で調査した。酸化反応の生成物に限定するため、可視光照射下の  $\text{BiVO}_4$  電極を光酸化して発生した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量した。水の光酸化反応に由来する光酸化電流値より、電流効率を算出した。これは、 $\text{BiVO}_4$  表面の光酸化反応のうち、 $\text{O}_2$  生成反応や  $\cdot\text{OH}$  生成反応の占める割合を指す。この比較により、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成の量的な寄与を推測できた。その結果、 $\text{BiVO}_4$  電極でも、光酸化反応は水酸化による  $\text{O}_2$  生成由来であるが、その過程で  $\cdot\text{OH}$  は、ほぼ生成しないことが判明した。このことは、 $\cdot\text{OH}$  の中間体としての寄与は僅少であることを示唆する。第一章と第二章で得られた、ルチル型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の知見を利用して、 $\text{BiVO}_4$  上での  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の生成は、共にペルオキシ( $\text{M-O-O-M}$ , M:金属, O:酸素)構造の酸化により起こると考察した。このことにより、生成する  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の量的な関係や、酸素生成の仕組みの一部を考察することができた。この知見は、 $\text{BiVO}_4$  での  $\text{O}_2$  生成の効率化の手掛かりになると期待される。

### 3.1. 諸言

本論文の第二章では、ルチル型  $\text{TiO}_2(100)$  と  $(110)$  の面の単結晶板の電極を用いて、紫外光照射下の水溶液(pH6.7, 9.6, 12.5)中で水を光酸化し、光酸化電流の経時変化を調査した。その結果、 $(100)$ 面では、中性水溶液で次第に酸素生成の活性が低下するが、塩基性水溶液で一定の活性を維持できることを見出した。 $\cdot\text{OH}$  生成の結晶面依存性を pH について調査した結果を基に、酸素生成の中間体であるペルオキシ( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )構造の酸化分解に対する安定性が、pH により変化するためだと考察した。

第一章と第二章を通じて、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のように、 $\text{O}_2$  生成が  $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造を経由する光触媒では、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造の酸化分解に対する安定性と、その酸化分解の副生成物である  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率とは、真逆の関係を持つと考えられる。例えば、 $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造が分解しにくい場合、副反応である  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が高くなる。これは、酸素生成の効率向上に利用できる知見である(本論文の第二章)。現段階では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  にのみ適応している。仮に、他にもペルオキシ構造を経由して  $\text{O}_2$  が生成する光触媒があるなら、この知見が適応する可能性がある。

他の光触媒についても、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  を定量して比較することは、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成の中間体としての寄与の大きさを考えるために重要である。そして、 $\cdot\text{OH}$  が中間体としての寄与が小さいと判断された後も、 $\text{O}_2$  生成との関連付けを行うことで、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のように、 $\cdot\text{OH}$  生成を  $\text{O}_2$  生成の効率向上の手掛かりに利用できる可能性がある。

$\cdot\text{OH}$  生成の調査を行う光触媒を選択するにあたり、(1) 価電子帯上端電位 と (2) 可視光応答性 は考慮した方がよい。(1) 価電子帯上端電位 は、電気化学反応における過電圧の大きさに対応する。過電圧が大きい程、電極反応と同様に、酸素生成が効率良く進みやすくなる。次に、(2) 可視光応答性 への着目は太陽光を利用する取り組みの 1 つである。これまで使用していた  $\text{TiO}_2$  が吸収するのは紫外光なので太陽光の吸収量は少ない。代わりに、価電子帯上端電位が大きな正電位( $\sim 3.0\text{V vs SHE}$ )を持つので、効率良く

酸素生成を行いやすい(紫外光応答光触媒は効率重視)。一方、可視光応答性を持つことは、より多くの太陽光を吸収して酸素生成に利用することを繋がる。

以上の 2 点を考慮して、ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )<sup>(1-13)</sup>とバナジン酸銅ビスマス( $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ )<sup>(7)</sup>の 2 つを候補に選んだ。この 2 つの材料は、以前、工藤ら( $\text{BiVO}_4$ )<sup>(8,9)</sup>や中戸ら( $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ )<sup>(14)</sup>により開発された光触媒である。これらは、共に可視光を吸収して酸素発生が報告された材料である； $\text{BiVO}_4(\lambda < 500\text{nm})$ <sup>(7-9)</sup>,  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6(\lambda < 590\text{nm})$ <sup>(14)</sup>。

さらに、価電子帯上端の電極電位は、 $\text{TiO}_2$  と同程度の電位である； $\text{BiVO}_4(2.7\text{V vs SHE})$ <sup>(2,9)</sup>,  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6(2.6\text{V vs SHE})$ <sup>(14)</sup>。

この 2 種の材料のうち、より研究が盛んであるのは  $\text{BiVO}_4$  である。工藤らがこの材料を開発して以来、 $\text{BiVO}_4$  について様々な研究が行われてきた。例えば、酸素生成活性の向上を目指した光触媒粒子の新規合成法の開発<sup>(15,16)</sup>、異種材料との複合化<sup>(2,17)</sup>や異種金属のドーブ<sup>(18,19)</sup>による光触媒電極での水酸化の効率向上、光触媒での光励起正孔と電子の動的な挙動の調査<sup>(20,21)</sup>、などがあげられる。その一方で、それ自体は基本的な事柄であるにも関わらず、その酸素生成の機構について、これまで、あまり積極的に調査されてきていない。なので、 $\text{BiVO}_4$  上では、酸素がどのような中間体を経て生成するかが明確になっていない。効率良く水分解を行うための情報になり得るので、 $\text{BiVO}_4$  上での酸素生成の機構を調査することは重要である。

$\text{BiVO}_4$  粉末が分散した水中に光を照射すると、 $\text{TiO}_2$  同様に、酸素<sup>(7-9)</sup>と $\cdot\text{OH}$ <sup>(22)</sup>の生成が確認されている。かつて  $\text{TiO}_2$  では、酸素の生成は $\cdot\text{OH}$ の生成、 $\cdot\text{OH}$ の二量化による過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )生成及び、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の酸化を経ると考えられていた<sup>(23)</sup>。生成した酸素と $\cdot\text{OH}$ を定量的に比較したところ、 $\cdot\text{OH}$ 生成の効率は、酸素に比べて非常に低いことが判り、酸素生成にほとんど寄与しないと結論された(第一章)。しかしながら、 $\text{TiO}_2$ <sup>(24)</sup>と $\text{BiVO}_4$ <sup>(13)</sup>とでは、結晶構造と構成元素が異なるため、 $\cdot\text{OH}$ の酸素生成への寄与は、この 2 種の材料で異なる可能性がある。そのため、 $\text{BiVO}_4$  でも、酸素と $\cdot\text{OH}$ を定量的に比



較することは、 $\cdot\text{OH}$  の寄与の大きさを明確にするために重要である。

本研究では、主に、 $\text{BiVO}_4$  の電極で水を光酸化して生成する  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  を定量して比較を行い、 $\cdot\text{OH}$  の中間体としての寄与の大きさを結論した。本論文の第一章同様に、 $\text{O}_2$  生成量は、 $\text{O}_2$  が水に溶解することを利用して、溶存酸素濃度の変化を測定して定量した。そして、 $\cdot\text{OH}$  生成量は、水に溶解する蛍光プローブ剤との反応生成物を定量することで推測した<sup>(25,26)</sup>。ここでは、水の光酸化反応による生成物に限定する必要がある。光触媒粉末の分散系では、光触媒表面では酸化と還元反応が起こるので、得られる生成物がどちらに由来するか区別ができない。そこで、本研究でも、第一章と第二章同様に、光電気化学的な調査をおこなった。 $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  とを比較して、酸素生成の中間体としての寄与は小さいと結論された場合、次に、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  生成との関連を見出す。現段階では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  での中間体(ペルオキシ構造)がこれら半導体に適用できるかどうか怪しいので、過去の  $\text{TiO}_2$  の知見を利用して、この成分との関連を調査した。

この第三章の終盤では、可視光応答光触媒についても、 $\cdot\text{OH}$  生成機構が議論された。その機構から、可視光応答光触媒上で酸素生成が効率良く進むための知見が推測された。

## 3.2.実験

### 3.2.1.試薬・溶媒

硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Nacalai Tesque, Inc.), 30% 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Santoku Chemical Industries, Co., Ltd), 硝酸ビスマス・5 水和物 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Nacalai Tesque, Inc.), vanadium(IV) oxoacetylacetonate (Merck KGaA), 硝酸銅・3 水和物 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Nacalai Tesque, Inc), バナジン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_4$ , Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 28% アンモニア水 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 60% 硝酸 (Nacalai Tesque, Inc.), L-(+)-酒石酸 (Nacalai Tesque, Inc.), 酢酸 (Nacalai Tesque, Inc.), アセチルアセトン (Nacalai Tesque, Inc.), ウンベリフェロン (7-ヒドロキシクマリン, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd) 及び、クマリン (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd) は、購入したものをそれ以上の精製を行わずに使用した。 $\text{BiVO}_4$  前駆体溶液を除いて、実験に用いた全ての溶液は、Milli-Q で清浄化された超純水を用いて調整した。

### 3.2.2.電極試料作製

金属酸化物の前駆体溶液を、導電性のフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 基板にコートしてから熱処理することで、その基板上に目的の金属酸化物膜を直接作製できる<sup>(2,8)</sup>。この第三章では 2 種の金属酸化物膜を作製した。FTO 基板は、導電性のフッ素ドープ酸化スズをコートしたガラス基板を指す。

#### 3.2.2.1.ビスマスバナデート ( $\text{BiVO}_4$ ) 電極

$\text{BiVO}_4$  の前駆体溶液には、0.05 M  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (Bi 源) と 0.05 M vanadium(IV) oxoacetylacetonate (V 源) の溶液を使用した<sup>(2)</sup>。この前駆体溶液の溶媒はアセチルアセトンと酢酸を等しい体積混合した溶液である。使用前には、200 $\mu\text{m}$  の孔を持つセルローズフィルターで残渣を除去した。前駆体溶液の濡れ性向上のため、コート前に FTO 基板を 350°C で 10 分間熱処理した。熱処理した基板に前駆体溶液を滴下してスピンコートした (初めは 1000rpm-10 秒間、続いて 1500rpm-10 秒間)。溶媒を除去するため、基板を 150°C で 10 分間処理した。続いて、前駆体を分解するため、より高温 (250°C) で 15 分

間仮焼成した。以上の操作を 5 回繰り返した後、550°C で本焼成した。作製した BiVO<sub>4</sub> は XRD 測定により、目的の結晶であることを確認した。

BiVO<sub>4</sub> 電極は、BiVO<sub>4</sub> 薄膜をコートした FTO 基板に配線付けをして作製した。BiVO<sub>4</sub> 薄膜の一部を硝酸により溶かして下地の FTO 表面を露出させた。その FTO 部分にはんだを用いて配線を付けた。BiVO<sub>4</sub> 薄膜の水の光電気分解に使用する部分(5.1 cm<sup>2</sup>)を残して、エポキシ樹脂により被覆した。O<sub>2</sub> や ·OH の定量に用いる前に、再現性が得られるまで、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH6.7)中でのサイクリックボルタモグラム(CV 曲線)を描き続けた。この曲線は、0.1 と 1.3 V (vs Ag/AgCl)の領域で、電極電位を 50 mV s<sup>-1</sup> の速度で繰り返し走査することで得られた。

#### 3.2.2.2. バナジン酸銅ビスマス(BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub>)電極

BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> の前駆体溶液には、0.05M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.1 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.05 M NH<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 及び 0.4 M L-(+)-酒石酸を含み、硝酸とアンモニア水により pH8.4 に調整した溶液。使用前には、200μm の孔を持つセルロースフィルタで残渣を除去した。前駆体溶液の濡れ性向上のため、コート前に FTO 基板を 350°C で 10 分間熱処理した。熱処理した基板に前駆体溶液を滴下してスピンコートした (初めは 1000rpm-10 秒間、続いて 1500rpm-10 秒間)。溶媒を除去するため、基板を 100°C で 5 分間処理した。続いて、前駆体を分解するため、より高温(350°C)で 1 時間仮焼成した。以上の操作を必要な回数繰り返した後、550°C で本焼成した。XRD 測定では 5 回、可視光吸収スペクトルとサイクリックボルタモグラムの測定には 60 回繰り返した試料を用いた。BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> 薄膜の一部を硝酸により溶解させ、下地の FTO 表面を露出させた。その FTO 部分にはんだにより配線を付けた。BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> 薄膜の水の光電気分解に使用する部分(5.1 cm<sup>2</sup>)を残して、エポキシ樹脂により被覆した。大凡の光酸化電流値を知るため、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH6.7)中でのサイクリックボルタモグラム(CV 曲線)を数回描いた。この曲線は、-0.1 と 1.1 V (vs Ag/AgCl)の領域で、電極電位を 50 mV s<sup>-1</sup> の速度で繰り返し走査することで得られた。

### 3.2.3.水の光酸化と生成物の定量

#### 3.2.3.1.水の光酸化

O<sub>2</sub>定量は電気化学セルA、<sup>•</sup>OH定量は電気化学セルBで水を光酸化することで行った。

このセルでの作用電極にBiVO<sub>4</sub>とBiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub>の電極を用いた。セルの他の電極や構造の詳細な説明は「第0章」に譲る。水の光酸化における、電位の印加や電流値測定は、ポテンシオスタット(VersaSTAT3, Princeton Applied Research)により行った。LED灯(OptiLED)の可視光(450nm)を照射することで行った。電気化学セルにおける作用電極への可視光の照射光パワー(7.0 mW cm<sup>-2</sup>)は、パワーメーター(TQ8210 and Q82017A sensor, Advantest Co.)とスペクトロメータ(Avaspec, Avantes Co.)用いて測定された。電気化学セル容器表面の可視光線散乱を考慮するため、照射光パワーの測定は電気化学セルの空容器を介して行った。

#### 3.2.3.2. O<sub>2</sub> 定量

O<sub>2</sub> 定量の場合には、電気化学セル A に溶存酸素(Dissolved oxygen=DO)計(MO128, Mettler Toledo, Inc.)を取り付けた。電解液中の溶存酸素(DO)濃度変化を測定することで、O<sub>2</sub> を定量した。水の光酸化前に、溶存酸素計を取り付けた電気化学セルを 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(113mL)で満たしてセル内部の気泡を取り除いた。さらに、生成酸素がこの電解液に溶解するように、窒素を 1 時間透過することで、DO 濃度を~0.5mg L<sup>-1</sup>にまで低下させた。O<sub>2</sub> 定量の詳細は「第 0 章」に譲る。

### 3.2.3.3. $\cdot\text{OH}$ 定量

$\cdot\text{OH}$  定量の場合には、クマリンを含んだ 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液(45mL)で電気化学セル B を満たした。水の光酸化を行う前に、この電解液についても窒素を 1 時間透過させた。生成した  $\cdot\text{OH}$  の定量は、蛍光分光光度計(Model 850, Hitachi. Ltd)を用いた蛍光スペクトル測定により行った。 $\cdot\text{OH}$  定量の詳細は「第 0 章」に譲る。

### 3.2.3.4. 吸着種の光電気化学的調査

この調査は主に、 $\text{BiVO}_4$  の電極に対して行った。 $\text{BiVO}_4$  での  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  の生成機構を考察するため、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着や水の光酸化によりペルオキシ構造が発生することを調査した。この調査では、ペルオキシ構造が電気分解することを利用した<sup>(23, 27-29)</sup>。この調査は、電気化学セル B を必要な電解液(45mL)で満たして行った。このセルでの対電極や参照電極などの詳細は「第 0 章」に記述した。

#### 3.2.3.4.1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 接触後の調査

$\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着でペルオキシ構造が発生することを確認するため、 $\text{BiVO}_4$  表面に 0.1M  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を 10 分間接触させた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を取り除いた後で、空気で飽和した 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液に  $\text{BiVO}_4$  電極を浸し、暗所条件で、電極電位を一定速度で繰り返し走査した。この時、電気分解に由来する電流を観測することで、ペルオキシ構造の発生を判断した。

#### 3.2.3.4.2. 水の光酸化後の調査

水の光酸化でペルオキシ構造が発生することを確認するため、光酸化後の  $\text{BiVO}_4$  上の吸着種も電気化学的に検出した。水の光酸化は、0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液に浸した  $\text{BiVO}_4$  電極に一定電位を掛けた状態で可視光を照射して行った。表面の電解液を取り除いた後、空気で飽和した 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液に  $\text{BiVO}_4$  電極を浸し、暗所条件で、電極電位を一定速度で繰り返し走査した。この時、電気分解に由来する電流を観測することで、ペルオキシ構造の発生を判断した。

### 3.3.結果と考察

#### 3.3.1.結果

##### 3.3.1.1.電極試料作製

##### 3.3.1.1.1.XRD パターン

図 1(a)は本焼成(温度 : 550°C)の時間の異なる BiVO<sub>4</sub> 膜の XRD パターンを示している。いずれのパターンにも、単斜晶系の BiVO<sub>4</sub>(ICDD 01-074-4894)の様々な原子面によるピークが確認できる。例えば、18.88°は(101)面及び(011)面、28.88°は(013)面、(-112)面及び(112)面、30.52°は(004)面、にそれぞれ割り当てられる。そのため、BiVO<sub>4</sub> 粒子の基板に対する成長方向は統一的ではなく、様々な方向に成長した結晶粒子として振る舞うと考察した。

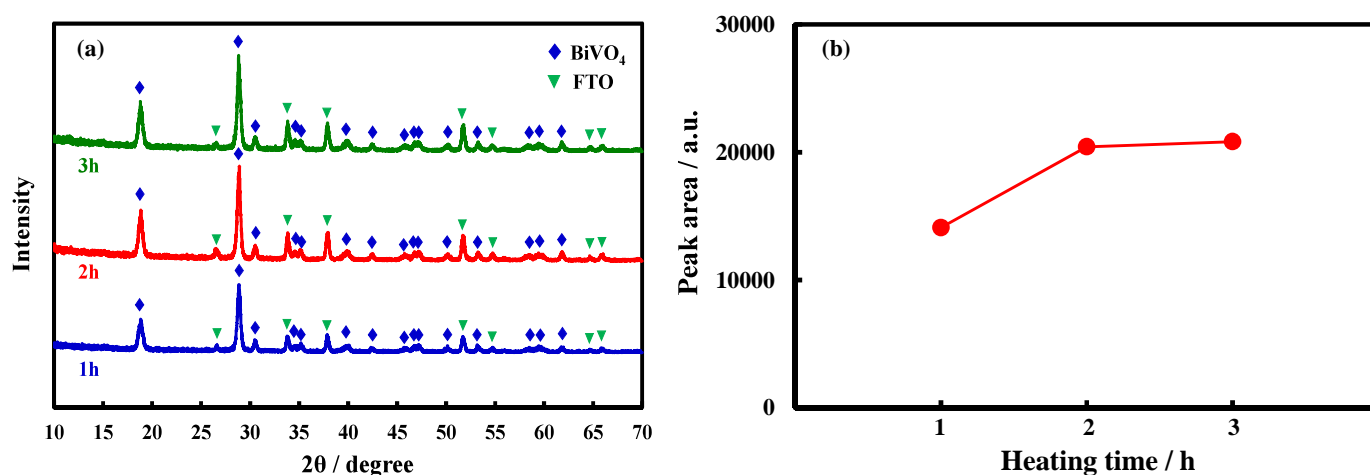


図 1. 様々な本焼成時間の BiVO<sub>4</sub> 膜の(a) XRD パターンと(b)  $2\theta = 28.88^\circ$  のピーク面積

水の光電気分解やその解析を行うにあたり、非晶質相が膜に残ると、その構造の不規則性のため、光励起電子や正孔の捕捉や再結合を誘発して光酸化電流の効率を低下させ、表面で起こる水分解反応の解析を困難にする恐れがある。XRD パターンの  $2\theta=28.88^\circ$  のピーク面積を本焼成時間に対してプロットすると(図 1(b))、2 時間まではピーク面積は増し、それ以降の時間では、ほぼ一定であることが判った。この面積増大は XRD パターンのピーク強度の増強に由来する。非晶質相が結晶化すると回折 X 線が増強するためピーク面積は増大する。一方、非晶質相は全て結晶化すると、それ以上回折 X 線が増強しないので、ピーク面積は一定になると考察した。

この結果を基に、本焼成を 2 時間行った  $\text{BiVO}_4$  膜電極を水の光酸化に使用した。

$\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  についても同様な検討を行った(図 2)。いずれのパターンにも、単斜晶系の  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ (ICDD 01-089-7016)の様々な原子面に由来するピークが確認できる。例えば、 $13.39^\circ$ は(110)面、 $29.79^\circ$ は(213)面にそれぞれ割り当てられる。そのため、 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  でも粒子の基板に対する成長方向は統一的ではなく、様々な方向に成長した結晶粒子として振る舞うと考察した。

非晶質相を除去するため、本焼成時間に対してピーク面積をプロットすると、 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  では本焼成 1 時間以降一定であった。このことから、 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  の非晶質相は、本焼成時間 1 時間以内に全て結晶化することを示唆する。

この結果を基に、本焼成を 1 時間行った  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜電極を水の光酸化に使用した。

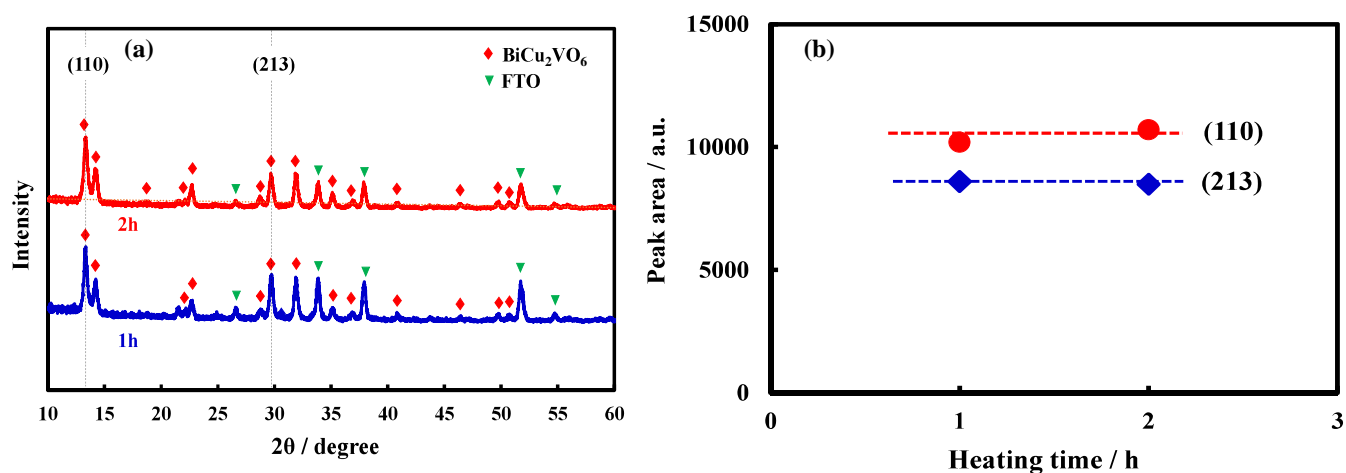


図 2. 様々な本焼成時間の  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜の(a) XRD パターンと(b)  $2\theta=13.39^\circ$  と  $29.79^\circ$  のピーク面積



### 3.3.1.1.2.可視光吸収スペクトル

図 3 には  $\text{BiVO}_4$  膜の可視光吸収スペクトル(赤の実線)と光源に用いた LED 灯 (460nm)の照射スペクトル(青の破線)を示している。 $\text{BiVO}_4$  膜の光吸収は~500nm よりも短波長で確認される。この光吸収の数居波長は、過去の報告にある単斜晶系  $\text{BiVO}_4$  薄膜のバンドギャップエネルギー(2.4eV, 517nm に相当)と大凡一致している<sup>(1,2)</sup>。この吸収スペクトルと光源の照射スペクトルを基に、 $\text{BiVO}_4$  膜の吸収光量( $2.6 \text{ mW cm}^{-2}$ )が見積もられる。

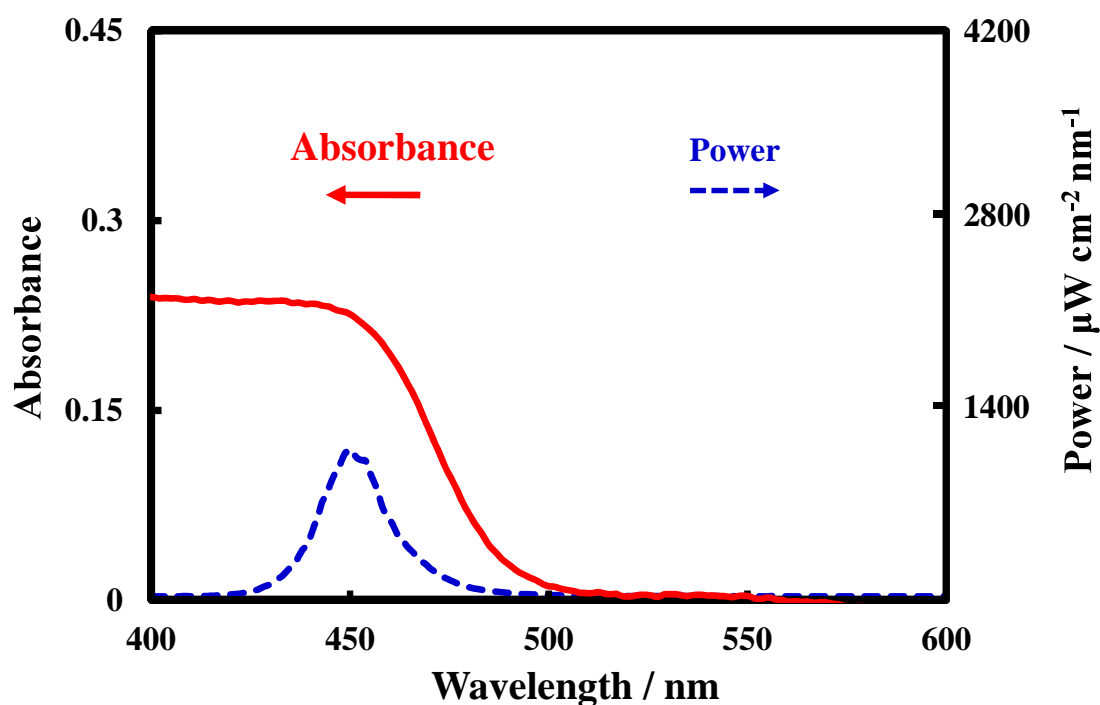


図 3.  $\text{BiVO}_4$  膜の可視光吸収スペクトル(赤の実線)と光源の照射スペクトル(青の破線)

図 4 には  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜の可視光吸収スペクトル(暗赤の実線)と光源に用いた LED 灯 (460nm)の照射スペクトル(青の破線)を示している。 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜の光吸収は~590nm よりも短波長で確認される。この光吸収の数値波長は、過去の報告にある単斜晶系  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  薄膜のバンドギャップエネルギー(2.1eV, 590nm に相当)と一致している<sup>(14)</sup>。この吸収スペクトルと光源の照射スペクトルを基に、 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜の吸収光量 ( $1.7\text{mW cm}^{-2}$ )が見積もられる。

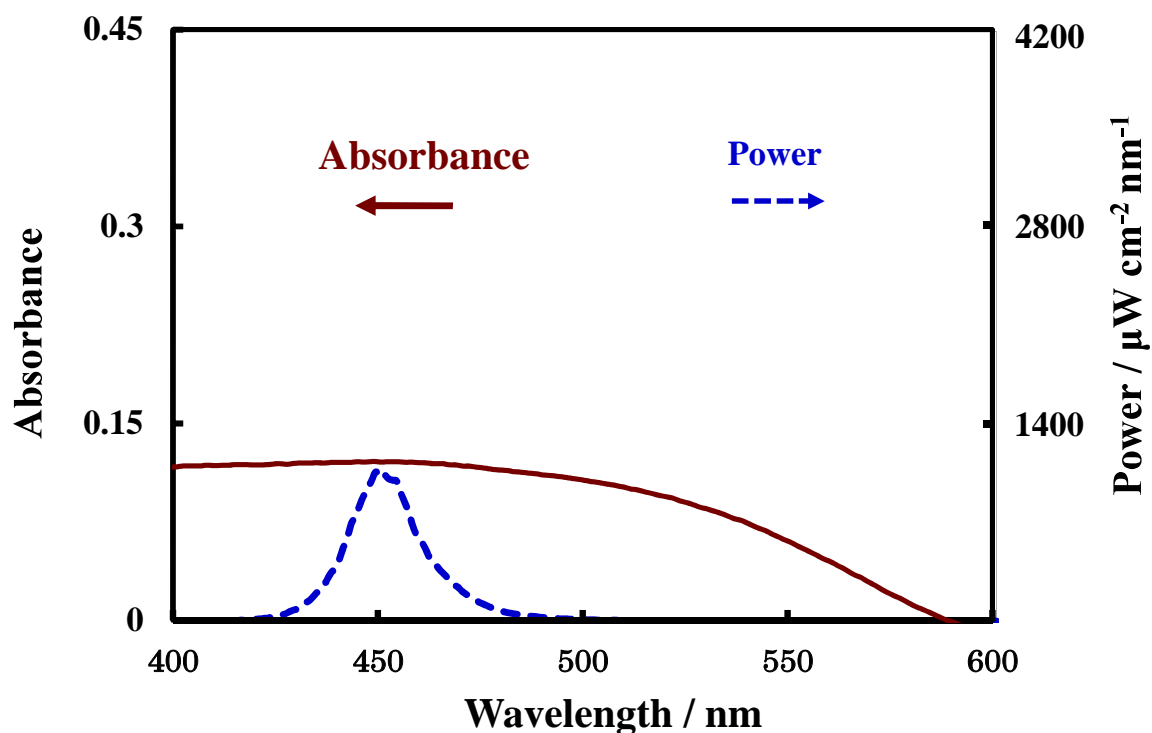


図 4.  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  膜の可視光吸収スペクトル(暗赤の実線)と光源の照射スペクトル(青の破線)

### 3.3.1.2.水の光酸化

図 5 は  $\text{BiVO}_4$  電極の、 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH 6.7) 中での電流電圧曲線を示している。この電流電圧曲線は、光照射(Light)か暗所(Dark)条件下で、その曲線が定常的になるまで、電極電位を一定速度( $50\text{mV s}^{-1}$ )で繰り返し走査することで得られる。この電流電圧曲線は、(a)電気化学セル A と(b)電気化学セル B で得られた。

光照射条件下で、光酸化電流は  $U > \sim 0.4\text{V}$  の電位領域で発生し、さらに高い正電位を印加することで光酸化電流は増大する。 $\text{BiVO}_4$  電極に対して正電位を印加すると、光励起正孔は電極表面へ、光励起電子は電極内部へと、それぞれ移動するための静電的な作用が働き、励起電子と正孔の分離が促される。その結果、より多くの光励起正孔が  $\text{BiVO}_4$  表面で水中での光酸化反応に寄与できるようになる。そのため、光酸化電流値が増大すると考えられる。

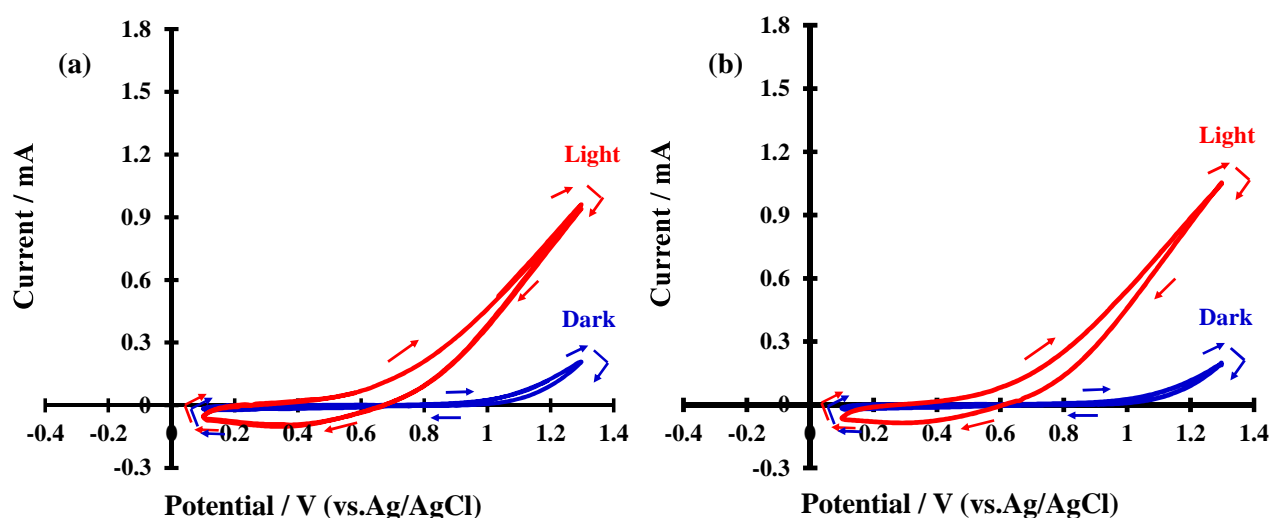


図 5.  $\text{BiVO}_4$  電極( $5.1\text{ cm}^2$ )の窒素透過された  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH6.7)水溶液中での電流電圧曲線;図中の矢印は電極電位の走査方向( $50\text{mV s}^{-1}$ )

(a) 電気化学セル A

(b) 電気化学セル B を用いて測定

光酸化電流がより大きな電極電位を選択することで、 $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  がより速く生成すると期待される。一方、 $\text{BiVO}_4$  表面での光酸化反応のみに注目するには、暗電流がほとんど発生しない電位を選ぶ必要がある。以上のことから、 $0.95\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$  を、水を光酸化するための電極電位に選択した。

$0.95\text{V}$  での定常電流は  $\sim 260\mu\text{A}$  である。光源強度 ( $7\text{mW cm}^{-2}$ ) と電極面積 ( $5.1\text{cm}^2$ ) を考慮すると、光源の照射強度は  $7\text{mW cm}^{-2} \times 5.1\text{cm}^2 = \sim 36\text{mW}$  であることを考慮すると、IPCE 値は 1.7% 程度になる。さらに、この照射光強度と、図 2 の  $\text{BiVO}_4$  電極の吸収スペクトルと光源の照射スペクトルで計算された吸収光量 ( $2.6\text{ mW cm}^{-2}$ ) を比較すると、照射光の  $\sim 40\%$  が  $\text{BiVO}_4$  電極で吸収されることになる。すなわち、IPCE 値の小ささは、吸収光量に由来しないことになる。このことから、光励起電子と正孔の多くは、再結合により消失すると考えられる。

光酸化電流の  $\text{O}_2$  生成の電流効率が 100% と仮定した場合、 $\sim 260\mu\text{A}$  で 10 分間電気分解すると、 $\text{O}_2$  定量実験用の電気化学セル内の溶存酸素 (Dissolved Oxygen = DO) 濃度は  $0.11\text{mg L}^{-1}$  になる。DO 計の検出限界 ( $0.01\text{mg L}^{-1}$ ) 以上の変化であるので、 $\text{O}_2$  生成量を求めることができると判断した。

一方、図 6 は  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  電極の  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH 6.7) 中での電流電圧曲線を示している。この電流電圧曲線は、光照射(Light)か暗所(Dark)条件下で、電極電位を一定速度( $50\text{mV s}^{-1}$ )で数回繰り返し走査することで得られる。この電流電圧曲線は、電気化学セル B で得られた。

$\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  電極では  $\text{BiVO}_4$  電極に比べて、発生する光酸化電流が小さいことが判った。暗電流が比較的小さな  $0.6\text{V}$  では、 $\sim 3\mu\text{A}$  の定常電流が得られた。光源強度( $7\text{mW cm}^{-2}$ )と電極面積( $5.1\text{cm}^2$ )を考慮すると、光源の照射強度は  $7\text{mW cm}^{-2} \times 5.1\text{cm}^2 = \sim 36\text{mW}$  であることを考慮すると、IPCE 値は  $0.02\%$  程度になる。さらに、この照射光強度と、図 2 の  $\text{BiVO}_4$  電極の吸収スペクトルと光源の照射スペクトルで計算された吸収光量( $1.7\text{mW cm}^{-2}$ )を比較すると、照射光の $\sim 24\%$ が  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  電極で吸収されることになる。すなわち、IPCE 値は、吸収光量に由来しないことになる。

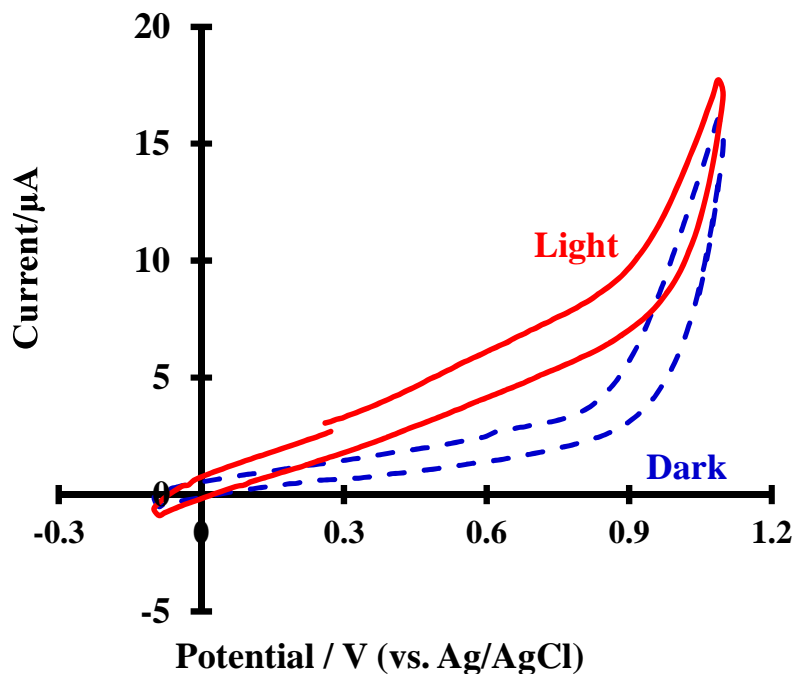


図 6.  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  電極( $5.1\text{ cm}^2$ )の窒素透過された  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH6.7)水溶液中での電流電圧曲線;図中の矢印は電極電位の走査方向( $50\text{mV s}^{-1}$ ), 電気化学セル B を用いて測定

BiVO<sub>4</sub> 電極の吸収光量(2.6 mW cm<sup>-2</sup>)との差を考慮して、吸収光量に対して発生する光酸化電流の効率が BiVO<sub>4</sub> と同程度と仮定すると、BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> 電極で期待される光酸化電流の値は~100μA 程になるはずである。このことは、BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> は BiVO<sub>4</sub> に比べて、光励起電子と正孔の再結合が、水の光酸化反応よりも速く起こると推測される。光酸化電流値を増大させるため、簡単に確認する程度に、BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> 膜の厚さ(コート回数:5, 20, 60 回)で照射光強度(7, 0.7, 0.07 mW cm<sup>-2</sup>)でも検討を行ったが、いずれも得られるのは同程度の光酸化電流値であった。

光酸化電流の O<sub>2</sub> 生成の電流効率が 100% と仮定した場合、~3μA で 10 分間電気分解すると、O<sub>2</sub> 定量実験用の電気化学セル内の DO 濃度は~0.001mg L<sup>-1</sup> になる。これは、DO 計の検出限界(0.01mg L<sup>-1</sup>)以下なので、光酸化による O<sub>2</sub> 生成を溶存酸素濃度の変化として捉えることができない。

以上のことから、現段階での BiCu<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> 電極は O<sub>2</sub> 定量に適さないので、これ以降の、O<sub>2</sub> と ·OH の定量は、BiVO<sub>4</sub> 電極でのみ行った。

### 3.3.1.3. O<sub>2</sub> 定量

水の光酸化で発生する O<sub>2</sub> の定量は、図 7 のように、水の光酸化前後の溶存酸素 (Dissolved oxygen: DO) の濃度の測定することで行った。定量の詳細は「序章」に示した。

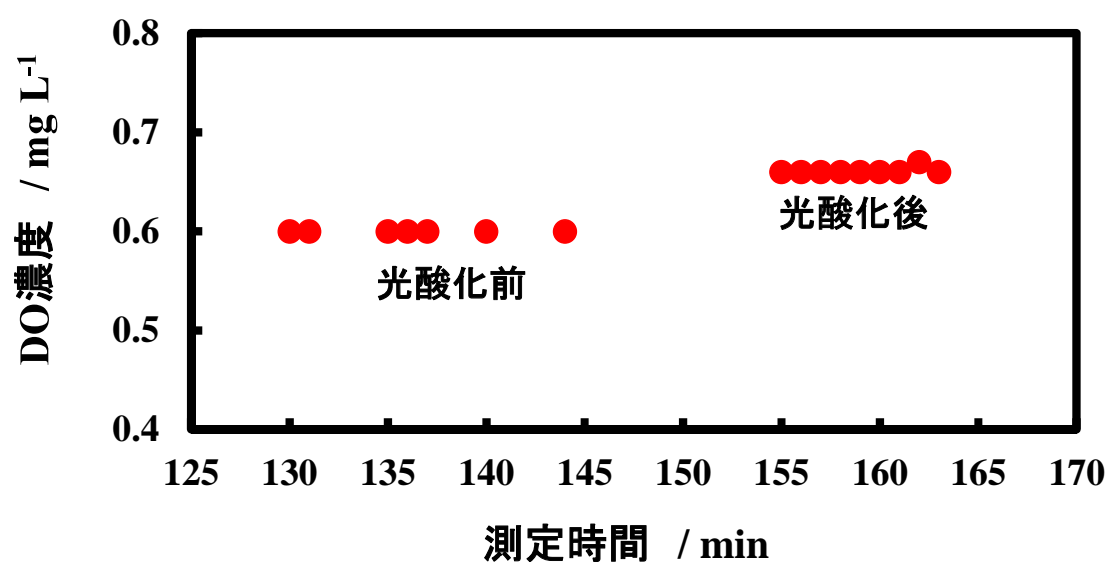


図 7. 酸素定量のための溶存酸素(DO)濃度測定

窒素透過により DO 濃度を下げた 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で測定；

測定は酸素リーク(用語は「序章」で説明)による DO 濃度変化が緩慢になったことを確認して開始。そのため、測定開始が 0 分ではない。

### 3.3.1.4. $\cdot\text{OH}$ 定量

$\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を算出するため、 $\text{O}_2$  定量と同様に、0.95V の電位印加条件下で可視光を照射して、水の光酸化を行った。 $\cdot\text{OH}$  生成量は、蛍光プローブ剤であるクマリンとの反応生成物を定量することで推測される。その反応生成物であるウンベリフェロンは、図 8 のような試料溶液の蛍光スペクトル測定を用いて定量される。試料溶液は水の光酸化を行った電解液を用いて調整される。試料溶液の調整法、ウンベリフェロン濃度の計算法、及び、 $\cdot\text{OH}$  生成量の計算法の詳細は、「序章」にて記述した。

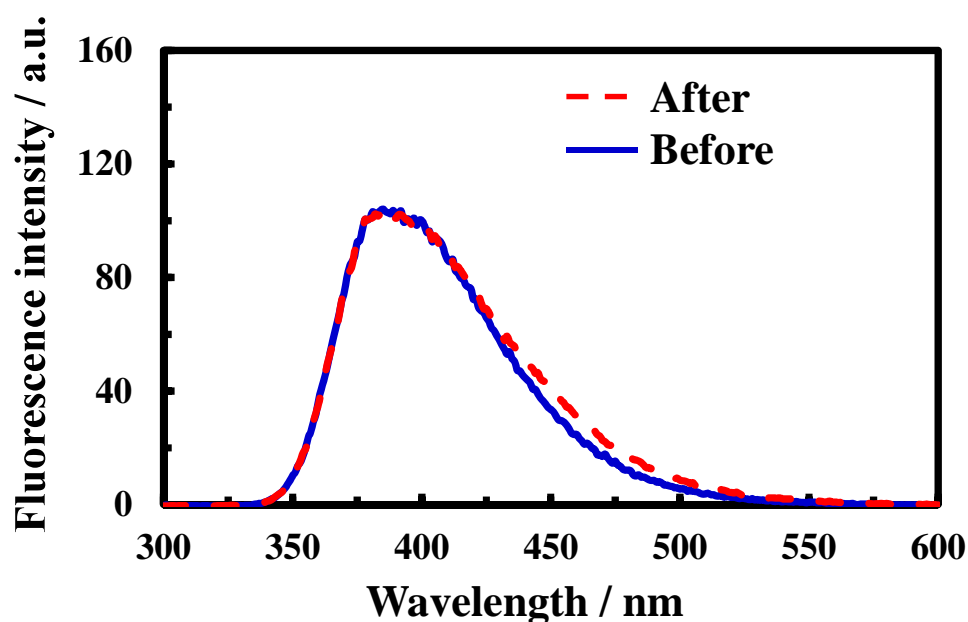


図 8. 試料溶液の蛍光スペクトル；

試料溶液は 30 分間の光酸化前(Before:青の実線)と後(After:赤の破線)の 0.3mM クマリンを含む 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH6.7)から調整，励起波長は 332nm



図 9 では、電解液中のクマリン濃度に対する、生成したウンベリフェロンの濃度(赤い円)または、光酸化電流の電気量(Q)(青い菱形)の相関を示している。本論文の第一章の図 4 と同様に、光酸化電流値の差を補償するため、生成したウンベリフェロン濃度は、光酸化電流の電気量(Q)により規格化されている。

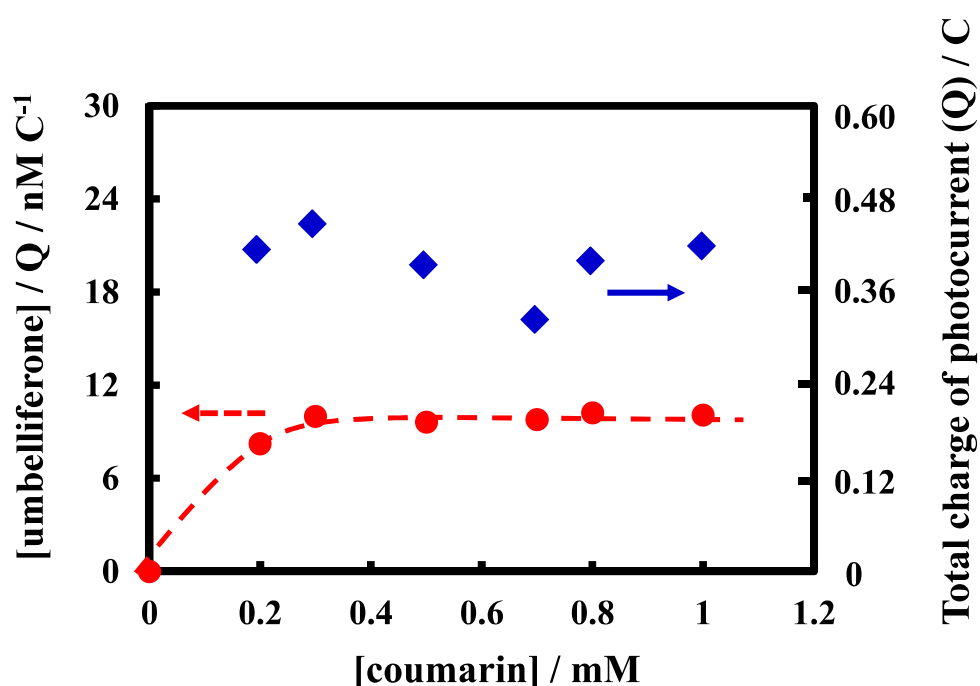


図 9. 電解液中のクマリンとウンベリフェロン濃度(赤い円)または光電流の電気量(Q)(青い菱形)の相関

図 9 によると、電解液中のクマリンがある一定濃度以上では、生成したウンベリフェロンの濃度は一定になることが判った。クマリンを含まない水溶液では、 $\cdot\text{OH}$  同士の反応で過酸化水素が生成する反応(2 量反応)が主に起こる。一方、クマリンが共存している条件では、上記の反応とクマリンと  $\cdot\text{OH}$  との反応が競争して起こるようになる。反応速度定数を比較すると、クマリンと  $\cdot\text{OH}$  との反応( $2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>(30)</sup>及び  $\cdot\text{OH}$  の 2 量

化反応( $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{(31)}$ )の速度定数はどちらも大きいので、その反応速度は反応物の濃度に依存する。そのため、クマリンが濃厚になるほど $\cdot\text{OH}$ との反応が促進され、生成したウンベリフェロン濃度が増加する。そして、クマリンがすべての $\cdot\text{OH}$ と反応できるほど濃厚になると、生成したウンベリフェロンの濃度は最大値となる。そのため、クマリン濃度をさらに濃くしても、ウンベリフェロンの濃度は増加せず、図9のようにほぼ一定の値を示すと考察した。

また、クマリン濃度に対して、ウンベリフェロンの濃度が一定であるのは、クマリンの光酸化反応によりウンベリフェロンが生成しないことも示す。さらに、電解液中のクマリン濃度と光酸化電流の電気量(Q)の相関にも注目すると(図9)、様々なクマリン濃度条件でも光酸化電流の電気量の分散は小さく、ほぼ一定の値を示すことが判った。このことは、クマリンは  $\text{BiVO}_4$  表面で起こる光酸化反応は影響しないことを示す。

### 3.3.1.5.電流効率算出

表 1 と 2 には、それぞれ、 $O_2$  と  $\cdot OH$  の生成についての、可視光照射時間、光電流の電気量(Q)、生成物の濃度、生成の電流効率( $\eta(\%)$ )が示されている。 $O_2$  と  $\cdot OH$  生成の電流効率は、生成した  $O_2$  と  $\cdot OH$  の濃度( $M=\text{mol L}^{-1}$  に換算)に、電解液容量( $O_2$  生成では 113mL,  $\cdot OH$  生成では 45mL)、電気化学反応の電子数( $O_2$  生成では 4 電子,  $\cdot OH$  生成では 1 電子とした)、ファラデー定数( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )を掛け、続いて、光酸化電流の電気量(Q)で除することで、生成の電流効率を算出した。

表 1.  $O_2$  生成の電流効率

Product	Irradiation time (min)	Q (mC)	$[O_2](\text{mg L}^{-1})$	$\eta(O_2) (\%)$
$O_2$	10	$102.2 \pm 6.3$	$0.0654 \pm 0.01$	$87.2 \pm 9.7$

表 2.  $\cdot OH$  生成の電流効率；

過酸化水素を含まない(without  $H_2O_2$ )または、0.1mM 過酸化水素を含む(with 0.1mM  $H_2O_2$ ) 条件下

Product	Q (mC)	[Umbelliferone] (nM)	$\eta(\cdot OH) \times 10^2$ (%)
$\cdot OH$ (Without $H_2O_2$ )	$399.6 \pm 6.4$	$3.97 \pm 0.09$	$6.16 \pm 0.13$
$\cdot OH$ (With 0.1mM $H_2O_2$ ) <sup>a</sup>	317.5	7.64	14.9

<sup>a</sup> 2.0 mM クマリンを含む電解液で1回のみ測定,

$\text{O}_2$  生成の電流効率は、測定精度の範囲で、ほぼ 100% であることが判り(表 1)、 $\text{BiVO}_4$  上での水中での光酸化反応は、ほぼ水を酸化して酸素を生成する反応に由来することを示す。一方、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を含まない条件(Without  $\text{H}_2\text{O}_2$ )で、0.06% となり、 $\text{O}_2$  生成に比べて小さいことが判った(表 2)。このことは、 $\text{BiVO}_4$  上で水の光酸化では  $\cdot\text{OH}$  はほとんど生成しないことを示す。このことから、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成の中間体としての寄与は小さいと結論した。さらに、この  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、同じ条件でのルチル型  $\text{TiO}_2$  電極( $\eta=0.2\%\sim 0.6\%$ )の場合に比べて 1 桁小さいことが判明した(本論文の第一章より)。このことは、 $\text{BiVO}_4$  は  $\text{TiO}_2$  よりも水の光酸化の過程で  $\cdot\text{OH}$  を生成しにくいことを示す。

### 3.3.1.6. $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ 生成の関連の推測

本論文の第一章と第二章より、ルチル型  $\text{TiO}_2$  について、 $\text{O}_2$  生成中間体であるペルオキシ構造の  $\text{O}_2$  への酸化分解し易さと、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の大きさには、真逆の関係があることが推測された。すなわち、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が小さい条件下では、ペルオキシ構造は酸化分解により  $\text{O}_2$  になりやすいことを示唆する。仮に、 $\text{BiVO}_4$  でも、 $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の生成にペルオキシ構造が関与するなら、ルチル型  $\text{TiO}_2$  同様に、 $\text{BiVO}_4$  の  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が小さいので、ルチル型  $\text{TiO}_2$  と同程度に、ペルオキシ構造の酸化分解に対しての活性を持つと推測される。その情報は、 $\text{BiVO}_4$  の  $\text{O}_2$  生成はどの反応段階が速く、 $\text{O}_2$  生成の効率向上にはどの反応段階に注目するべきかという情報を与える。そのためには、 $\text{BiVO}_4$  でも  $\text{O}_2$  や  $\cdot\text{OH}$  の生成をペルオキシ構造に関連付ける必要がある。

ペルオキシ構造と  $\cdot\text{OH}$  生成との関与は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加と  $\cdot\text{OH}$  生成との関係から推測できる。本論文の第二章では、電解液に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると、ルチル型  $\text{TiO}_2$  電極の光酸化反応による  $\cdot\text{OH}$  生成量の増大が確認された<sup>(32,33)</sup>。ここで、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化分解では、 $\cdot\text{OH}$  ではなく  $\text{O}_2$ <sup>(34)</sup> と酸素アニオンラジカル( $\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>(32,33)</sup> が生成するはずなので、水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の関与ではないと判断した。一方で、 $\text{TiO}_2$  表面に化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  はペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )になることが FT-IR 測定により確認された<sup>(28)</sup>。また、ルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末を水中に静置してから紫外線照射すると、その表面にもペルオキシ構造の発生が確認された<sup>(28,29)</sup>。以上より、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加で  $\cdot\text{OH}$  生成量が増加するのは、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ構造が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着により  $\text{TiO}_2$  表面に導入されることに起因すると考察した。そして、水の光酸化中に  $\cdot\text{OH}$  が生成するのは、水の酸化の過程で発生したペルオキシ構造が  $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するからと考察した。

表 2 に示すように、電解液に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると (**With 0.1mM  $\text{H}_2\text{O}_2$** )、 $\text{BiVO}_4$  電極の光酸化反応での  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の向上が確認された。このことは、ルチル型  $\text{TiO}_2$  と同様に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加することで、 $\text{BiVO}_4$  での  $\cdot\text{OH}$  生成が促進したことを示唆する。

ルチル型  $\text{TiO}_2$  同様に考えると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による増大は、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ( $\text{Bi-O-O-Bi}$  や  $\text{Bi-O-O-V}$ )構造の  $\text{BiVO}_4$  上への導入によると推測される。

このことから、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液の接触後に、 $\text{BiVO}_4$  表面に何かの吸着種が確認できれば、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与しているので (表 1)、それはペルオキシ構造であると推測できる。そして、水光酸化後の  $\text{BiVO}_4$  表面にも同一成分の発生が確認できれば、水光酸化での  $\cdot\text{OH}$  生成もペルオキシ構造に由来すると判断できる。

続く実験では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液接触後や、水光酸化後の  $\text{BiVO}_4$  上に発生する吸着種を調査した。

### 3.3.1.7. BiVO<sub>4</sub> 表面の吸着種の検出

#### 3.3.1.7.1. FT-IR 測定での検出の問題点

過去のルチル型 TiO<sub>2</sub> の研究では、ルチル型 TiO<sub>2</sub> 粉末を水中に静置してから紫外線照射することで、その表面にペルオキシ構造の発生が確認された<sup>(28,29)</sup>。この手法では、光励起電子が酸素やプロトンの還元で消費されて光励起正孔と分離するため、TiO<sub>2</sub> 表面では水の光酸化が起こる。結果、表面には O<sub>2</sub> 生成中間体であるペルオキシ構造が発生する。一方、BiVO<sub>4</sub> の光励起電子( $E_{CB}:0.34\text{V vs. SHE}$ )<sup>(35)</sup>は O<sub>2</sub>( $E^0:-0.289\text{V vs. SHE}$ )<sup>(35)</sup>やプロトン( $E^0:0\text{V vs. SHE}$ )<sup>(35)</sup>を還元できずに正孔と再結合する(光励起電子の還元力は、伝導体下端の電位の高さに由来、詳細は「第 0 章」で説明)。そのため、BiVO<sub>4</sub> 表面では水を酸化できず、中間体の検出を行えないと予想される。そのため、ルチル型 TiO<sub>2</sub> と同様の手法ではペルオキシ構造を検出できないと判断した。FT-IR 測定に代わる手法として、本研究では電気化学的な検出を試みた。

#### 3.3.1.7.2. 電気化学的な検出

過去の研究では TiO<sub>2</sub> 電極を用いてその検出が行われてきた<sup>(23)</sup>。そこでは、まず、水光酸化直後の TiO<sub>2</sub> 電極を暗所の電解液中に置いた。次に負電位に向かって、TiO<sub>2</sub> 電極の電位を一定速度で走査した。すると、水光酸化前には確認されない、還元電流の発生が確認された。この走査を同じ電極電位の範囲で繰り返すと、その還元電流は次第に小さくなり、終には観察されなくなった。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液と触れた TiO<sub>2</sub> 電極でも同様な調査を行うと、この場合でも還元電流は発生し、電極電位走査の繰り返しにより、最後には観察されなくなる。初めの水光酸化直後の TiO<sub>2</sub> 電極と、後の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液との接触後の TiO<sub>2</sub> 電極とでは、発生する還元電流発生の電極電位はほぼ同じであった。このことから、この還元電流は同一成分の還元分解に由来すると考えられた。この報告では、酸性水溶液(pH3.0)での調査であった。その後、他の研究者により、塩基性水溶液(pH13.0)の水光酸化でも、同様な還元電流が発生することが見出された<sup>(27)</sup>。しかし、これらの研究では、具体的な生成物の同定は行えていなかった。近年の研究で、紫外線照射下<sup>(28,29)</sup>

と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の化学吸着<sup>(28)</sup>では、共に表面にはペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )が発生することが FT-IR 測定で判明した。同様な構造は酸性( $\text{pH}2.4$ )<sup>(29)</sup>と塩基性( $\text{pH}11.9$ )<sup>(28,29)</sup>の水溶液で観察された。

この FT-IR の知見を基に、水光酸化直後や、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液との接触後の  $\text{TiO}_2$  電極で発生した還元電流は、このペルオキシ構造の還元分解に由来すると考察した。このことは、ペルオキシ構造は、還元分解に由来する電流値測定により、電気化学的に検出できることを示す。

$\text{BiVO}_4$  でも、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液との接触後に、 $\text{BiVO}_4$  電極に対して暗所下で負電位を掛けた時に還元電流の発生が確認されれば、それは化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の電気分解を示す。そして、水光酸化直後の  $\text{BiVO}_4$  電極に対して、同様な条件で負電位を掛けた時、同じ電極電位で還元電流の発生が確認できれば、水光酸化直後にも、化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  が発生することを示すことができる。前述の  $\text{TiO}_2$  を用いた報告のように、ペルオキシ構造の分解で還元電流が発生することや、ペルオキシ構造が  $\cdot\text{OH}$  生成を促すこと(表 2) も考慮すると、化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  はペルオキシ構造を形成すると推測できる。また、ペルオキシ構造の還元分解では、 $\text{H}_2\text{O}$  の 2 電子酸化で  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成することを考慮すると<sup>(36)</sup>、 $\text{H}_2\text{O}$  や化学吸着水( $\text{M-OH}$ ,  $\text{M}$ :金属原子)が生成すると予想される。



### 3.3.1.7.3. BiVO<sub>4</sub> 表面吸着種の電気化学的検出

#### ① 検出条件の検討

電気化学的な表面吸着種の検出は、暗所条件下で、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH6.7)中での電流電圧曲線を測定することで行った。その曲線は、0.8V～-1.2V の電極電位の領域で、電極電位を 50mVs<sup>-1</sup> で繰り返し走査することで得られた。

まずは、水を光電気分解する前の BiVO<sub>4</sub> 電極での還元電流を調査した(図 10)。空気飽和した 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中での電流電圧曲線(赤の実線)では、U<-0.6V の電極電位の領域で還元電流が確認された。この電位では、電極電位を負電位方向と正電位方向のどちらに走査しても、その還元電流ほとんど変わらない。一方で、電解液中を窒素で飽和させて DO 濃度下げると、U<-0.6 の電極電位の領域では、負電位方向への電極電位の走査では還元電流、正電位方向への電極電位の操作では酸化電流が確認される(青の破線)。このことは、電極表面付近の DO 濃度に応じて、BiVO<sub>4</sub> 表面で起こる電極反応は異なることを示す。この差は、DO 濃度に由来するので、DO 濃度が濃い空気飽和条件では酸素還元が優勢であり、一方、DO 濃度が希薄である窒素飽和条件では BiVO<sub>4</sub> 自体の還元反応が優勢になると考察した<sup>(3)</sup>。

窒素飽和した電解液では、DO 濃度が空気飽和条件( $8.56\text{mg L}^{-1}$ )より低いため、空気中から酸素が溶解して、電解液中の酸素濃度が次第に上昇する。そのため、酸素還元が次第に優勢になり、定常的な電流電圧曲線を得ることは困難であると判断した。一方で、空気飽和した電解液では、空気中からの酸素溶解が飽和した状態にある。そのため、電解液中の酸素濃度は一定になるとみなせるので、空気飽和した電解液では、定常的な電流電圧曲線を比較的容易に得ることができると判断した。そのため、過酸化水素の電気化学的な検出は、空気飽和した  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中で行うことにした。

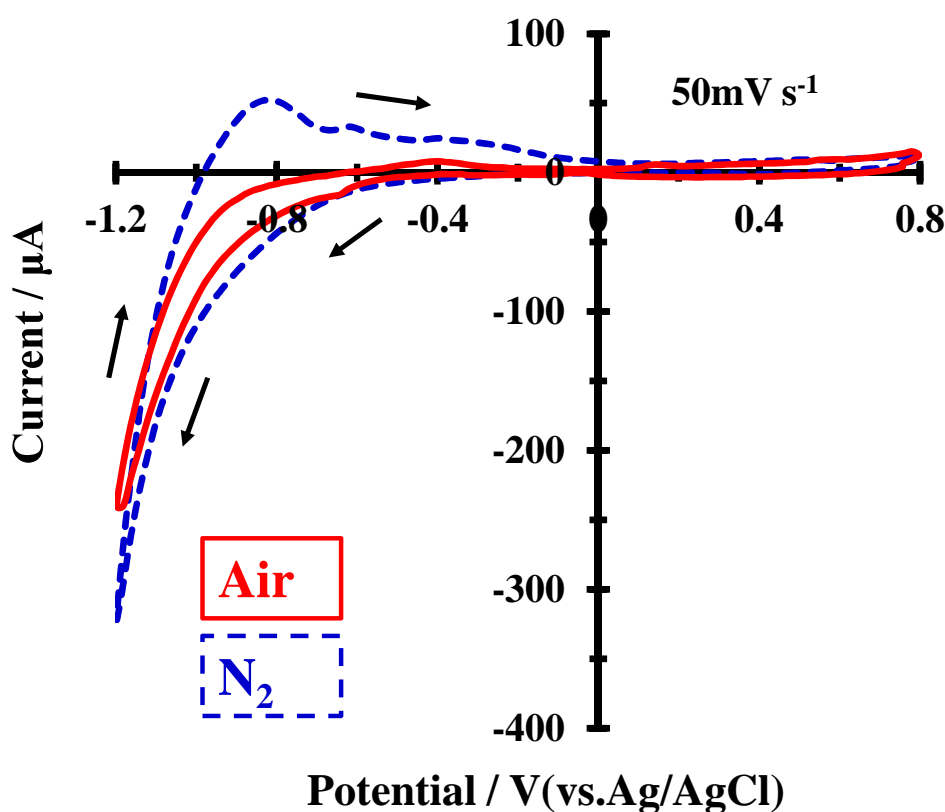


図 10.  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中での  $\text{BiVO}_4$  電極電流電圧曲線;

赤の実線: 空気飽和, 青の破線: 窒素飽和,

DO 濃度:  $8.56\text{mg L}^{-1}$  (空気飽和),  $0.5\text{mg L}^{-1}$  (窒素飽和),

図の矢印: 電極電位の走査方向

## ② H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 接触後の調査

続いて、BiVO<sub>4</sub> への H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の化学吸着を調査した。0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液(~pH6)を 10 分間接触させた後、空気で飽和した 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH6.7)中での、BiVO<sub>4</sub> 電極の電流電圧曲線を測定した(図 11)。この曲線を測定する前に、接触させた 0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液は BiVO<sub>4</sub> 表面から除去された。これにより、水和した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は還元分解に関与しないことになる。すなわち、この状態の BiVO<sub>4</sub> 電極に負電位を掛けた時、還元電流発生を伴い分解する成分があるならば、それは BiVO<sub>4</sub> 表面に化学吸着した成分のみということになる。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を除去した BiVO<sub>4</sub> 電極を、0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(空気飽和)に設置してから、その電極電位を 0.8V~-1.2V の領域で繰り返し走査した。その結果、1 回目の走査(1<sup>st</sup> Scan)では定常的な状態(Steady state)とは異なる還元電流が U<-0.75V で確認された。

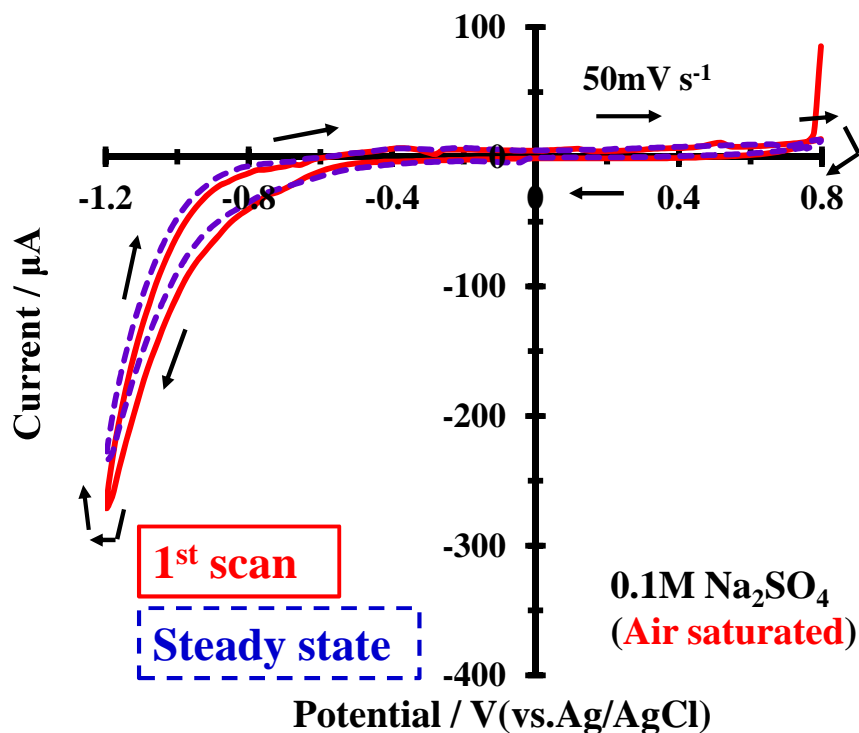


図 11. 0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液接触後の BiVO<sub>4</sub> 電極の電流電圧曲線;

図中の矢印は電極電位の走査方向。

この還元電流は、化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元分解に由来すると考えられる。**表 2** で示したように、水中での  $\text{BiVO}_4$  電極上の光酸化反応で生成する  $\cdot\text{OH}$  量は、電解液に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が添加されることで増大する。そして、ルチル型  $\text{TiO}_2$  では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が表面に化学吸着して発生するペルオキシ構造( $\text{Ti-O-O-Ti}$ )が  $\cdot\text{OH}$  生成に寄与と考えられている<sup>(32,33)</sup>。このことから、 $\text{BiVO}_4$  上に化学吸着した  $\text{H}_2\text{O}_2$  はペルオキシ構造を形成し、その表面での光酸化反応による  $\cdot\text{OH}$  生成を促進させたと考察した。

### ③ 水の光酸化後の調査

さらに、 $\text{BiVO}_4$  電極で水光酸化を行った直後に表面に発生する成分を調査した。

水光酸化は、 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  溶液( $\text{pH}6.7$ )中に  $\text{BiVO}_4$  電極を設置し、可視光照射下で  $0.95\text{V}$  を 10 分間印加して行った。この  $\text{BiVO}_4$  電極表面から電解液を除去したものを調査する。これは、続く実験において、水光酸化で電解液中に生成した成分の還元電流が検出されないようにするためである。この状態の  $\text{BiVO}_4$  電極に負電位を掛けた時、還元電流発生を伴い分解する成分があるならば、それは、水光酸化の過程で  $\text{BiVO}_4$  表面に発生した成分のみということになる。

電解液を除去した  $\text{BiVO}_4$  電極を、未使用の  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  溶液(空気飽和)に設置してから、その電極電位を、 $0.8\text{V} \sim -1.2\text{V}$  の領域で繰り返し走査した。その結果、図 12(a) のような電流電圧曲線が得られた。1 回目の走査(1<sup>st</sup> Scan)では定常的な状態(Steady state)とは異なる還元電流が、 $0.50\text{V} \sim -0.75\text{V}$ (還元電流 A)と  $U < -0.75\text{V}$ (還元電流 B)で確認された。このうち、還元電流 B は図 11 の曲線でも確認されている。 $\text{BiVO}_4$  電極の水光酸化でも、 $\cdot\text{OH}$  生成は確認されている(表 2)ので、この還元電流 B は  $\cdot\text{OH}$  生成に寄与するペルオキシ構造の還元分解に由来すると考察した。

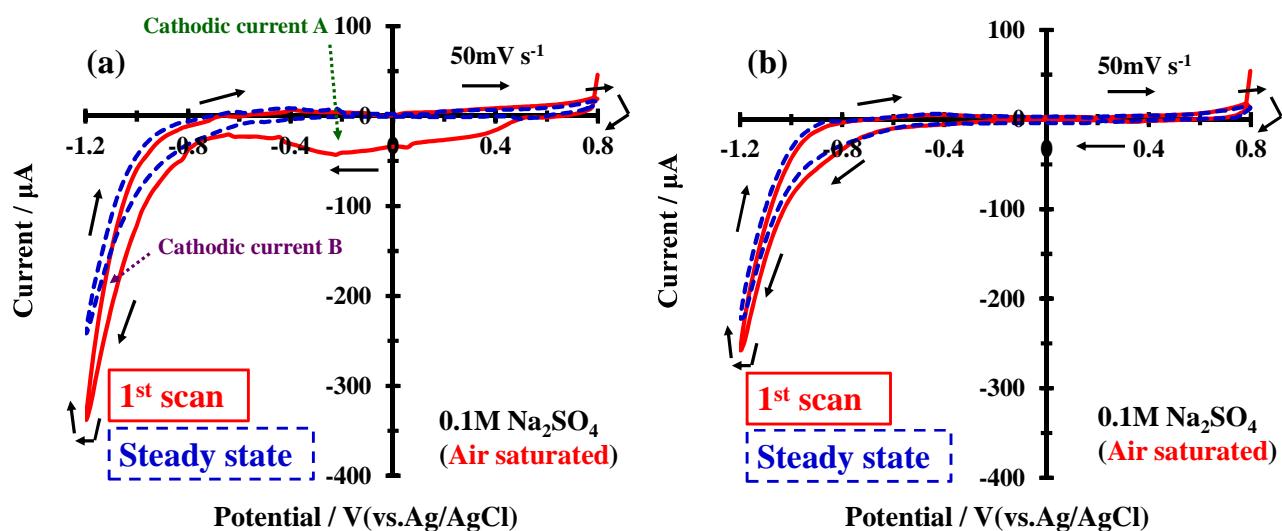


図 12. 空気飽和 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液(pH6.7)中での  $\text{BiVO}_4$  電極の電流電圧曲線;

0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中で水の光酸化(0.95V, 10 分間)後に、

(a)電解液を除去してすぐ測定された曲線、

(b)0.1M  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液と 10 分間接触後、続いて、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液の除去後の測定された曲線、

図中の矢印は電極電位の走査方向

一方で、還元電流 A は、図 11 の曲線では確認されなかった。この還元電流 A の由来を考察するため、水光酸化直後の  $\text{BiVO}_4$  電極に 0.1M  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を 10 分間接触させた。水光酸化の条件は、図 12(a)の測定に用いられたものと同一である。水和した  $\text{H}_2\text{O}_2$  は酸化能力のある化学種に電子を与える電子ドナーとして機能できる<sup>(35)</sup>。還元電流 A の由来が、この酸化能力を持つ成分なら、水光酸化直後の  $\text{BiVO}_4$  電極に  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液が接触するとその成分は分解する。そのため、続く実験において、還元電流 A(酸化能力を持つ成分の還元分解由来)が確認されなくなるはずである。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を除去したあと、BiVO<sub>4</sub> 電極を 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(空気飽和)に設置してから、その電極電位を 0.8V~-1.2V の領域で繰り返し走査した(図 12(b))。1 回目の走査(1<sup>st</sup> Scan)では定常的な状態(Steady state)で、0.50V~-0.75V の電極電位の領域に注目すると、還元電流 A は確認できなかった。このことから、還元電流 A は、酸化能力を持つ成分の還元分解に由来すると考察した。BiVO<sub>4</sub> では、原子欠陥などに一時的に捕捉された正孔は、電子と数十ナノ秒~数十マイクロ秒以内に再結合する<sup>(37)</sup>。そのため、この成分は水光酸化の過程で発生した酸化力能力を持つ中間体の一種であると予想した。具体的な同定ができないので、これ以上の追及は行わない。

以上より、BiVO<sub>4</sub> での水光酸化で表面にペルオキシ構造が発生することを結論した。ルチル型 TiO<sub>2</sub> では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が表面に化学吸着して発生するペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)が・OH 生成に寄与すると考えられている。そのため、BiVO<sub>4</sub> でも同じく、水光酸化での・OH 生成にはペルオキシ構造が寄与していると考えた。このことは、BiVO<sub>4</sub> 上のペルオキシ構造は・OH を経由して生成していないことを示唆する(・OH の 2 量化反応で生成する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の表面への化学吸着)。ルチル型 TiO<sub>2</sub> で提案されている O<sub>2</sub> 生成では、このペルオキシ構造の酸化分解により O<sub>2</sub> が生成する。このことから、生成経路までは明確ではないが、ペルオキシ構造は BiVO<sub>4</sub> 上での O<sub>2</sub> 生成の中間体であると判断した。このことから、第一章と第二章のルチル型 TiO<sub>2</sub> で得られた知見を基に、BiVO<sub>4</sub> 上での O<sub>2</sub> 生成と・OH 生成の関連を考察した。

### 3.3.2. 考察

#### 3.3.2.1. BiVO<sub>4</sub> での<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> 生成との関連

ルチル型 TiO<sub>2</sub> では、水の光酸化で<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の両方が生成すること、その過程でペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)が生成することが確認された。ペルオキシ構造は化学吸着した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と等価であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は酸化分解により酸素になるので、ペルオキシ構造は酸素生成の中間体と考えられている。また、TiO<sub>2</sub> 表面に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を吸着させてペルオキシ構造を導入すると、<sup>•</sup>OH の生成反応の効率が向上することが確認されたので、ペルオキシ構造は<sup>•</sup>OH にも寄与すると考察した。このことから、ルチル型 TiO<sub>2</sub> では<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の生成は、ペルオキシ構造で関連付けられた。

BiVO<sub>4</sub> でも同様に、水の光酸化で<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の両方が生成することが確認された。そして、その過程で発生する表面吸着種は、ペルオキシ構造であると、電気化学的な調査を基に推測された。このことから、BiVO<sub>4</sub> 上でも、<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の生成は共に、ペルオキシ構造の酸化により起こると考察した。次に、<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の量的な関係を考察した。

#### 3.3.2.2. BiVO<sub>4</sub> での<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の量的な関係

<sup>•</sup>OH の O<sub>2</sub> の量的な関係を考察する為、BiVO<sub>4</sub> 上で生成し得るペルオキシ構造を推測した。ペルオキシ構造は、BiVO<sub>4</sub> 表面に 2 つの金属と酸素の結合が形成し、この酸素が金属の間をまたがるように結合することで形成される。例えば、TiO<sub>2</sub> では、2 つのチタンと酸素の結合(Ti-O 結合)が形成し、この酸素同士が結びついて酸素と酸素の結合(O-O 結合)が形成することで、ペルオキシ構造(Ti-O-O-Ti)が発生する。

BiVO<sub>4</sub> 表面では、どの金属間でペルオキシ構造が発生するか推測する為、第三章で取り扱った、単斜晶 BiVO<sub>4</sub> の結晶構造モデル(図 13)<sup>(13)</sup>を用いた。このモデルによると、ビスマスは最大 6 つ、バナジウムは最大 4 つの金属と酸素の結合を形成すると推測される。このことから、ペルオキシ構造が形成する際、この構造の酸素は、BiVO<sub>4</sub> 由来(BiVO<sub>4</sub> バルク)の酸素と置き換わること、そして、ペルオキシ構造の金属と酸素の結合は、BiVO<sub>4</sub> バルクの酸素と金属の結合と同じ方向に発生することが予想される。第三章では、ペル



オキシ構造がどの金属上で発生するかを、 $\text{BiVO}_4$  バルクの金属と酸素の結合方向から予想した。

図 13 より、ビスマス(Bi)に結合する酸素は、その近くの別のビスマスやバナジウム(V)に結合する酸素に近づくように発生すると予想される。そのため、酸素同士の接近により、O-O 結合が形成できると予想した。一方で、バナジウムに結合する酸素は、その近くの別のバナジウムに結合する酸素と離れるように発生すると予想される。そのため、酸素同士が離れるため、O-O 結合の形成が困難であると予想される。以上のことから、 $\text{BiVO}_4$  上でのペルオキシ構造は、2 つのビスマス(Bi-O-O-Bi)と、ビスマスとバナジウム(Bi-O-O-V)の間で形成すると予想した。

これらのペルオキシ構造は、同一元素(酸素と酸素)と異種元素(金属と酸素)の結合で構成されている。共有結合性の点では、酸素同士の結合の方が高く、より強固な結合になると予想される。ルチル型  $\text{TiO}_2$  では、ペルオキシ構造が酸化する際、Ti-O 結合で開裂すれば酸素生成、O-O 結合で開裂すれば $\cdot\text{OH}$  生成に繋がると考察された(第一章より)。 $\text{BiVO}_4$  でも、同じ機構で酸素と $\cdot\text{OH}$  が生成するならば、ペルオキシ構造では O-O 結合は、金属と酸素の結合よりも強固であるため、O-O 結合での開裂は起こり難い。金属と酸素の結合での開裂が優先して起こるため、酸素生成( $\eta(\text{O}_2)=\sim 100\%$ )は、 $\cdot\text{OH}$  生成( $\eta(\text{O}_2)=\sim 100\%$ )よりも反応の効率が高くなったと考察した。

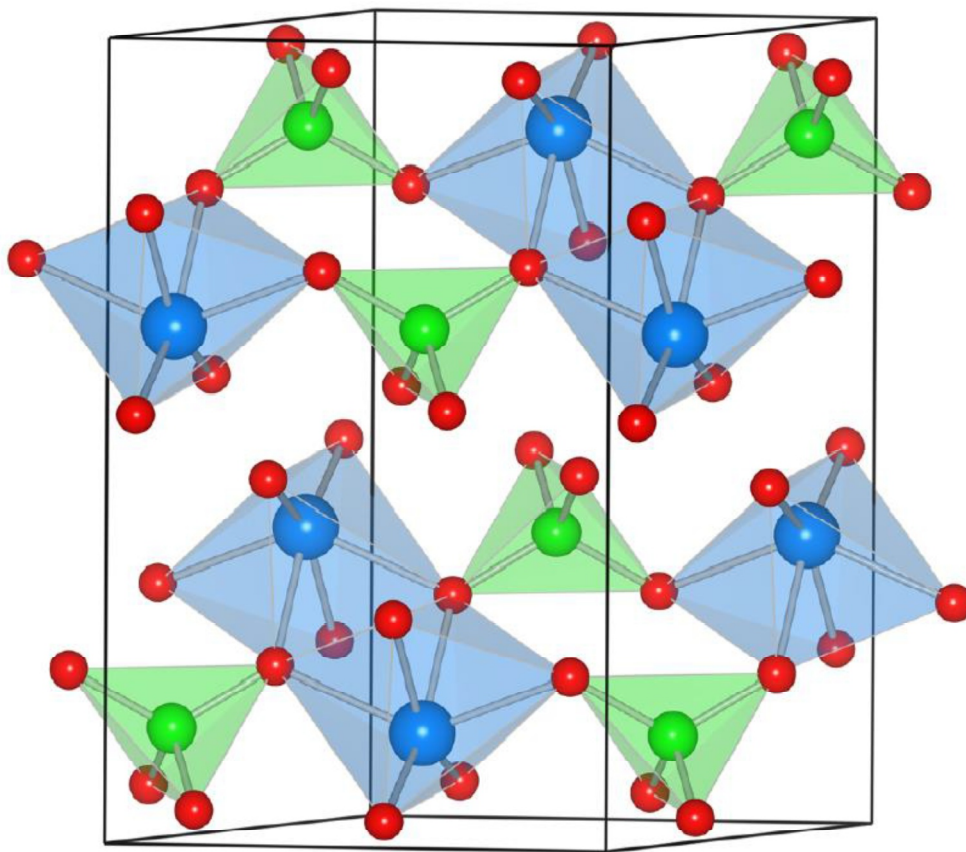


図 13. 単斜晶系  $\text{BiVO}_4$  の結晶構造モデル<sup>(13)</sup>;

ビスマス(Bi) (青い球)、バナジウム(V) (緑の球)、酸素(O) (赤い球)。

### 3.3.2.3. $\cdot\text{OH}$ 生成における $\text{BiVO}_4$ と $\text{TiO}_2$ の違い

#### 3.3.2.3.1. ペルオキシ構造の金属が持つ電荷のずれ

$\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、同じ水溶液中でのルチル型  $\text{TiO}_2$  に比べて一桁低い(第一章より)。ルチル型  $\text{TiO}_2$  でも、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は結晶面により変わることが示されている。この違いは、結晶面上のチタンへの酸素の配位数に違いがあることと、 $\text{TiO}_2$  由来( $\text{TiO}_2$  バルク)の酸素が、ペルオキシ構造の酸素と置き換わることにより、ペルオキシ構造のチタンが持つ電荷のずれ方に差が出るためと考察した。この  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{TiO}_2$  との間、 $\cdot\text{OH}$  生成の違いを考察する為、ペルオキシ構造が形成する時のビスマスとバナジウムの持つ電荷のずれを見積もることにした。

この金属の持つ電荷のずれは、第一章の  $\text{TiO}_2$  と同様に、単斜晶系  $\text{BiVO}_4$  のバルクの金属を基準としたずれを示す。その予想を立てる為に、図 13 の単斜晶系  $\text{BiVO}_4$  の結晶構造モデルを利用した。

この電荷のずれは、金属への酸素の配位数の減少や、ペルオキシ(例: $\text{Bi-O-O-Bi}$ )構造や化学吸着水(例: $\text{Bi-OH}$ )の発生により起こると予想される。後者は、 $\text{BiVO}_4$  バルクと、ペルオキシ構造や化学吸着水の酸素は異なることに由来する。

まずは、金属への酸素の配位数の減少による金属の電荷のずれを、図 13 のモデルを基に予想した。 $\text{BiVO}_4$  のバルクでは、ビスマス(Bi) (青い球)へは 6 つ、バナジウム(V) (緑の球)へは 4 つ、酸素(O) (赤い球)がそれぞれ配位することになる。このことは、6 つの Bi-O 結合が形成することを示す。一方、 $\text{BiVO}_4$  のバナジン酸の V と酸素の結合のうち 1 つは 2 重結合であると、FT-IR 測定で確認されているので<sup>(38,39)</sup>、V-O 結合(単結合)が 3 つと V=O 結合(二重結合)が 1 つ形成すると推測される。第一章の  $\text{TiO}_2$  の場合と同様に、これらの結合には、 $\text{Bi}^{3+}$ や  $\text{V}^{5+}$ へ、 $\text{O}^{2-}$ が与えた電子による共有結合が寄与するならば、それらの金属は電子に由来した負電荷を得ると予想される。 $\text{BiVO}_4$  のバルクは電氣的に中性であるので、酸素との結合により、 $\text{Bi}^{3+}$ は合計で-3、 $\text{V}^{5+}$ は合計で-5 の電荷を得ると予想される。また、バルクでの金属と酸素の結合の本数は、Bi と酸素では 6(単結合 6 つ)、V と酸素では 5(単結合 3 つと二重結合 1 つで合計 5 つ)である。以上の、金属と酸素の結合が 1 つ形成することで、金属が得る負電荷は、Bi と酸素の結合では-1/2、V と酸素の結合では-1 と予想される。このことは、言い換えると、金属と酸素の結合が切れて、酸素の金属への配位数が減少した場合、金属の電荷は正にずれることを示唆する；金属と酸素の結合一つ当たり、Bi では+1/2, V では+1 ずれると予想される。

次に、ペルオキシ構造や化学吸着水の発生による、金属の電荷のずれを予想した。 $\text{BiVO}_4$  の結晶構造モデル(図 13)によると、金属と酸素の結合の最大の本数は、Bi では 6 本、V では 5 本と推測される。そのため、ペルオキシ構造や化学吸着水が金属上に形成されるならば、必ず 1 本は、 $\text{BiVO}_4$  由来の金属と酸素の結合が切れて、ペルオキシ構造や化学吸着水の金属と酸素の結合と置き換わることになる。 $\text{BiVO}_4$  由来の酸素は結晶構造中にあるのに対して、ペルオキシ構造や化学吸着水の酸素は水溶液中にあるので、互いに異なる酸素であるとみなされる。そのため、金属と酸素の結合が同様に形成されても、酸素が金属に与える負電荷の大きさに違いがあると想定することにした。ここで

は、ペルオキシ構造や化学吸着水の酸素と金属とは完全な共有結合を形成するとみなすと、金属と酸素の結合が形成することで、金属の電荷は-1 だけずれると想定した。中性水溶液(~pH7)中では、 $\text{BiVO}_4$  表面は負に帯電することが判っており<sup>(11,12)</sup>、化学吸着水( $\text{Bi-OH}$ )がその負電荷の付与に寄与すると推測される<sup>(40)</sup>。そのため、電荷のずれの推測には、化学吸着水が発生することも考慮した。

以上のことを踏まえ、中性水溶液中で、 $\text{BiVO}_4$  表面に発生し得るペルオキシ構造の金属が持つ電荷のずれを予想した(図 14)。

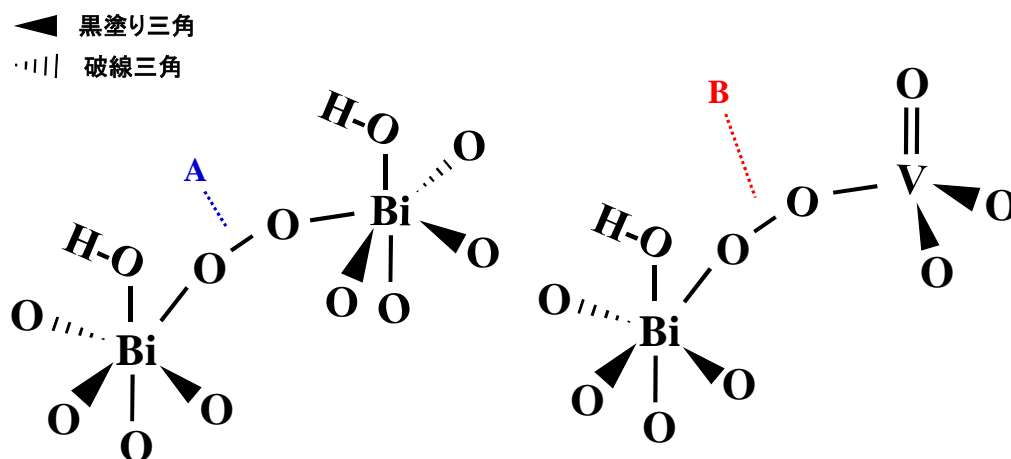


図 14. 単斜晶  $\text{BiVO}_4$  表面に生成し得る 2 種のペルオキシ構造；

**A 型**： $\text{Bi-O-O-Bi}$ 、**B 型**： $\text{Bi-O-O-V}$  で区別されている。

実線は同一平面上の結合、黒塗り三角と破線三角は、それぞれ、 $\text{BiVO}_4$  表面内の、手前向きと奥向きの結合を示す。この結合方向は、 $\text{BiVO}_4$  バルクでの結合方向を利用して推定した。

図 14 では、 $\text{BiVO}_4$  表面の金属と酸素の結合のうち、手前向きの結合(黒塗り三角)と奥向きの結合(破線三角)をそれぞれ示している。それらと区別するため、 $\text{BiVO}_4$  表面上の結合は実線で表現されている。 $\text{BiVO}_4$  表面上の結合は、化学吸着水の酸素と **Bi** との結合( $\text{Bi-OH}$ )と、バナジン酸に由来する **V** と酸素との二重結合( $\text{V=O}$ )としている。これにより、**Bi** のみ、電荷はバルクに比べて負にずれる( $\delta -1/2$ )と予想される。

そして、上述の通り、 $\text{BiVO}_4$  由来の金属と酸素の結合が切れて、代わりにペルオキシ構造の金属と酸素の結合が形成されると、金属の持つ電荷がずれると予想される ; **Bi** では  $\delta:-1/2$ , **V** では  $\delta:0$ 。

以上より、図 14 のような 2 種のペルオキシ構造が形成されると、**Bi** の電荷のみ、バルクに対して  $\delta:-1$  だけずれると予想される。

これを基に、 $\cdot\text{OH}$  生成における  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{TiO}_2$  の違いを考察した。

### 3.3.2.3.2. $\cdot\text{OH}$ 生成における違い

本論文の第一章と第二章で提案した、ルチル型  $\text{TiO}_2$  でのペルオキシ構造の酸化では、金属-酸素結合又は酸素-酸素結合で開裂し得る。金属-酸素結合の開裂では  $\text{O}_2$  生成(主反応)、酸素-酸素結合の開裂では  $\cdot\text{OH}$  生成(副反応)が互いに競争して起こる。

第三章を通じて、 $\text{BiVO}_4$  でも水の光酸化の過程で、ペルオキシ構造が発生することは確認された。そして、 $\text{BiVO}_4$  での水の酸化では、酸素と  $\cdot\text{OH}$  の両方の生成が確認された。そのため、 $\text{BiVO}_4$  でも、ルチル型  $\text{TiO}_2$  同様に、ペルオキシ構造は酸素と  $\cdot\text{OH}$  の両方の生成に寄与すると推測される。第一章のルチル型  $\text{TiO}_2$  の場合の様に、異種元素の結合である金属と酸素の結合(金属は  $\text{Bi}$  か  $\text{V}$ )は、同一元素の結合である酸素と酸素の結合に比べての共有結合性が小さい。そのため、同じ単結合でも酸素と酸素の結合の方が金属と酸素の結合よりもより強固であると予想される。その結果、 $\text{O}_2$  生成( $\eta(\text{O}_2) \approx 100\%$ )の方が  $\cdot\text{OH}$  生成( $\eta(\cdot\text{OH}) \approx 0.06\%$ )よりもずっと有利に進行すると考察した。

$\text{BiVO}_4$  での  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、同じ中性水溶液( $\text{pH}6.7$ )での、ルチル型  $\text{TiO}_2$  での電流効率よりも低い。このことは、ペルオキシ構造の金属が持つ電荷のずれに違いがあるためだと考えられる。

第一章では、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(100), (110), (001)について、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率を比較した。それにより、(110)と(001)での電流効率( $0.23\% \sim 0.13\%$ )は、(100)での電流効率( $\sim 0.6\%$ )に比べて低いことが判った。これらの結晶面でのペルオキシ構造のチタンが持つ電荷に注目すると、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のバルクに比べて、(110)と(001)では負に( $\delta:-1/3$ )、(100)では正に( $\delta:+1/3$ )に、それぞれずれることが予想された。ペルオキシ構造のチタンの電荷が負にずれる場合、静電的な引力で、正電荷を持つ光励起正孔の攻撃が有利になる。そのため、金属-酸素結合の開裂が促進される。その一方、それと競争する酸素-酸素結合の開裂は逆に抑制される。このことから、(110)と(001)では、(100)よりも、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が低くなったと考察した。



第三章で扱った  $\text{BiVO}_4$  では、ペルオキシ構造の金属(Bi)の持つ電荷のずれ( $\delta:-1$ )は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  よりも大きいと予想される。そのため、ルチル型  $\text{TiO}_2$  よりも、ペルオキシ構造の金属-酸素結合の開裂がより有利に進むため、 $\cdot\text{OH}$  の生成が抑制される。その結果、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率は、ルチル型  $\text{TiO}_2$  よりも低くなると考察した。

#### 3.3.2.4. BiVO<sub>4</sub>を用いた酸素生成効率化への展望

本論文の第一章と第二章により、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率とペルオキシ構造の酸化分解に対する安定性とは、真逆の関係を持つと予想した。この第三章では、新たに BiVO<sub>4</sub> にも、 $\cdot\text{OH}$  生成と O<sub>2</sub> 生成とがペルオキシ構造で関連付けられていることが推測された。ルチル型  $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率の差はあるとはいえ、TiO<sub>2</sub>(110),(001)の面と BiVO<sub>4</sub>は共に、ペルオキシ構造の金属は負電荷を持つ。そのため、ペルオキシ構造は酸化分解に有効な状態であると予想される。このことから、中性水溶液(pH6.7)では、ペルオキシ構造の M-O 結合開裂の段階では、ルチル型 TiO<sub>2</sub>(110),(001)と BiVO<sub>4</sub>はどちらも同程度の活性を持つと予想される。そのため、BiVO<sub>4</sub>での酸素生成の効率化を目指すには、その他の反応段階に注目することが有効と考えられる。

BiVO<sub>4</sub>上で O<sub>2</sub> 生成はペルオキシ構造を経由すると推測されるので、この章では最後に、起こり得る問題点と解決法を考察した。表面で発生し得るペルオキシ構造は、A 型 (Bi-O-O-Bi)と B 型(Bi-O-O-V)の 2 種である。この構造では、既に O-O 結合が形成されているので、あとは Bi-O 結合や V-O 結合が切れることで O<sub>2</sub> 生成に繋がると予想される。これらの結合は、正電荷を持つ光励起正孔に攻撃されて切断される。そのため、負電荷を持つ Bi(-1/2)の Bi-O 結合は開裂しやすいが、正電荷を持つ V(+1/4)の V-O 結合の方は、静電的な反発のため、開裂が起こりにくいと予想される。その予想が正しいなら、BiVO<sub>4</sub>表面の組成が Bi/V=1 の時よりも (Bi/V)>1 の時の方が、より効率良く水を酸化して酸素を生成しやすいと期待される。

この論文では立証はしないが、この予想を支持するような知見は過去に報告されている。その報告では、BiVO<sub>4</sub>の表面組成と水の光酸化活性とを、光酸化電流の測定により関連付けた報告により支持される<sup>(3)</sup>。この報告では、表面組成が Bi/V=1 の時よりも (Bi/V)>1 の方が、より大きな光酸化電流の発生が確認できた。光酸化電流は水の酸化反応の速度と対応するので、Bi リッチな表面ではより効率良く水を酸化して酸素を生成

しやすいことを示唆する。本論文の第三章での見解を基に、Bi リッチであることが有利なのは、より  $O_2$  へ酸化分解しやすい、A 型のペルオキシ構造が生成し易いためだと推測される。

### 3.4.結論

第三章では主に、自作した  $\text{BiVO}_4$  電極を  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  水溶液( $\text{pH}6.7$ )中に置き、可視光照射の下で水を光酸化して、生成した  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の定量を試みた。生成量から電流効率を計算して比較すると、 $\text{O}_2$  生成( $\eta=100\%$ )に比べて  $\cdot\text{OH}$  生成( $\eta=0.06\%$ )は、僅かであり、 $\cdot\text{OH}$  の  $\text{O}_2$  生成への中間体としての寄与は小さいと結論した。

本論文の第二章の  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加実験のトレースと、電気化学的な  $\text{BiVO}_4$  表面の吸着種の調査により、 $\text{BiVO}_4$  上でも  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{O}_2$  はペルオキシ構造に関連づけられた。ペルオキシ構造では、 $\text{O}_2$  生成と  $\cdot\text{OH}$  生成が競争する。負電荷( $-1/2$ )を持つ  $\text{Bi}$  があるため、ペルオキシ構造は  $\text{O}_2$  へ酸化分解しやすいと予想される。その結果、 $\cdot\text{OH}$  生成は遅くなる。

$\text{BiVO}_4$  の  $\text{O}_2$  生成がペルオキシ構造を経由するなら、負電荷( $-1/2$ )で構成される、ペルオキシ( $\text{Bi-O-O-Bi}$ )構造が、この後の 2 電子酸化がより有利に進むと考えられる。過去には、 $\text{BiVO}_4$  表面が  $\text{Bi}$  リッチの方が、水分解活性が高いという報告がある。これを考慮すると、 $\text{BiVO}_4$  表面に、 $\text{Bi-O-O-Bi}$  が生成できる様な間隔で  $\text{Bi}$  を並べることが、 $\text{O}_2$  生成に理想的と期待される。

この研究を通じて、 $\text{BiVO}_4$  上での  $\text{O}_2$  生成仕組みの一端ではあるが、どのような中間体を経るかという情報を得ることはできた。ここで得られた知見は、 $\text{O}_2$  生成の効率化の手掛かりになると期待される。

### 3.5.参考文献

1. D. Wang, R. Li, J. Zhu, J. Shi, J. Han, X. Zong, C. Li, *J Phys Chem C*, 2012, 116, 5082–5089.
2. P. Chatchai, Y. Murakami, S.Y. Kishioka, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11, H160–H163.
3. W. Luo, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 5076–5081
4. I. Grigioni, K. G. Stamplecoskie, E. Selli, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 20792–20800.
5. F. F. Abdi, R. van de Krol, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 9398–9404.
6. Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. L. Formal, J. R. Durrant, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 2964–2973.
7. K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara; *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11352–11360.
8. A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami; *Catalysis Letters* 53 (1998) 229–230.
9. A. Kudo, \* K. Omori, H. Kato; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (49), pp 11459–11467.
10. H.-q. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, *Material Reserch Bulletin*, 2009, 44, 700–706.
11. S. Obregon, G. Colon; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2013, 376, 40–47.
12. N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin; *Appl. Catal. B*, 2010, 95, 335–347.
13. A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, S.-H. Wei; *Chem. Mater.* 2009, 21, 547–551.
14. H. Liu, R. Nakamura, Y. Nakato, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 2499–2502.
15. D. Wang, H. Jiang, X. Zong, Q. Xu, Y. Ma, G. Li, C. Li; *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 1275 – 1282
16. D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4685–4691
17. I. Fujimoto, N. Wang, R. Saito, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama; *Int. J. Hydrog. Energy*, 2014, 39(6), 2454–2461.
18. S. K. Cho, H. S. Park, H. C. Lee, K. M. Nam, A. J. Bard; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 23048–23056.
19. H. S. Park, H.-W. Ha, R. S. Ruoff, A. J. Bard. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 716, 8–15.
20. T. Tachikawa, T. Ochi, Y. Kobori; *ACS Catal.* 2016, 6, 2250–2256.
21. Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. L. Formal, J. R. Durrant; *Chem. Sci.*, 2014, 5, 2964–2973.
22. J. Zhang, Y. Nosaka; *J. Photochem. Photobiol., C*, 2015, 303–304, 53–58.

23. P. Salvador, F. Decker; J. Phys. Chem., 1984, 88(25), 6116-6120.
24. U. Diebold; Surf. Sci. Rep., 2003, 48 (5–8), 53–229.
25. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, Appl. Catal., A, 2007, 325, 105.
26. J. Zhang, Y. Nosaka, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 10824.
27. R.H.Wilson, J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, 1980, 127, 1, 228-234.
28. Y. Kakuma, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 1-8.
29. R. Nakamura and Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 1290–1298.
30. G. V.Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross,  
J. Phys. Chem. Ref. Data 1988, 17, 513–886.
31. J. Zhang, Y. Nosaka, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1383–1391.
32. T. Hirakawa, Y. Nosaka, Langmuir 2002, 18, 3247–3254.
33. T. Hirakawa, K. Yawata and Y. Nosaka, Appl. Catal., A, 2007, 325, 105.
34. P. Salvador, C. Gutierrez, J. Phys. Hem. 1984, 88, 3696-3698.
35. A. J.Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution,  
Marcel Dekker, Inc.  
O<sub>2</sub> : p61  
H<sup>+</sup>:p55  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: p57
36. 大河内正一, 石原義正, 荒井強, 上平恒, 水環境学会誌, 1993, 16, 6, 409-441.
37. K. E. Kweon, G. S. Hwang, Appl. Phys. Lett., 2013, 103, 131603
38. M. Gotic, S. Music, M. Ivanda, M. Soufek, S. Popovic; J. Mol. Struct., 2005, 744-747, 535-540.
39. T. Yang, D. Xia; J. Crystal Growth, 2009, 311, 4505–4509.
40. P. A. Connor, K. D. Dobson and A. J. McQuillan, Langmuir, 1999, 15, 2402.

# 終章

## 1. 各章のまとめ

### [序章]

光触媒での水分解は水素を生成するための手段として注目されている。太陽光を吸収して活性化した光触媒が水を分解し、水素と酸素が生成させることを目論む。この反応は常温で行われ、水素生成の過程で二酸化炭素は生成しない。そして、電極電位の印加を必要としないので、それに由来するエネルギー損失も起こらない。必要なのは、水と太陽だけなのでシンプルな技術である。「光触媒での水分解」の課題はエネルギー変換効率の向上である。光触媒でのエネルギー変換効率が高い理由は、「再結合」という失活過程があるためである。光触媒が光を吸収すると、光励起した電子と正孔が発生し、それぞれが、水素と酸素の生成に寄与する。しかしながら、全ての励起電子と正孔が寄与するわけではなく、幾分かは再び結びつくことで光触媒の反応に寄与しなくなる。これが「再結合」である。この再結合の抑制を目指すことが、エネルギー効率向上に必要である。そのためには、光触媒が水を分解する仕組みを考える必要がある。

酸素生成の機構は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )をモデル材料として、その詳細が調査されてきた。その歴史は長く、本田・藤嶋らが、紫外線照射下の酸化チタン電極は水を酸化して酸素を生成することを報告して以来、40年近く続いている。これまでの多くの研究により、水の酸化の過程で様々な生成物が検出されており、それを基に酸素生成の機構が議論されてきた。その結果、酸素生成の機構として有力な説が2つにまで絞られた。

その1つが、ヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の生成を経由する機構である。この機構の根拠になったのは、このラジカル種と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の生成が確認されたことである。酸素生成の事実も考慮して、水の酸化で生成した $\cdot\text{OH}$ が化合して $\text{H}_2\text{O}_2$ が生成し、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が更に酸化されることで酸素が生成するというのがこの機構である。しかしながら、これまでの生成物の定性的分析だけでは、その機構が酸素生成に重要であるか明確ではない。これを明確にすることは、酸素生成において緩やかに進む過程とは何かを考えるにあたり、重要である。

また、 $\cdot\text{OH}$ の酸素生成への重要度は、 $\text{TiO}_2$ と他の光触媒で異なる可能性もある。 $\text{TiO}_2$ がこれまでモデル材料として研究されてきたのは、化学的な安定性の高さと、水の酸化反応に対して有効な「エネルギー構造」を有すること、が理由である。「エネルギー構造」は水の酸化に寄与する光励起正孔の酸化力に影響する因子である。これらの特長のため、酸素生成用の光触媒材料としてだけでなく、化学的安定性の乏しい酸素生成光触媒の保護材料として有用である。反面、不純物ドーパや特殊な雰囲気での熱処理を行わない限りは、太陽光を利用するために重要な可視光応答性は低いという欠点がある。

近年では、酸化チタンと同様に水の酸化反応に対して有効なエネルギー構造を有してい

ながら、酸化チタンよりも長波長側の可視光を吸収できる光触媒材料も報告されている。エネルギー構造を重点におくと、ビスマスバナデート( $\text{BiVO}_4$ )やバナジン酸銅ビスマス( $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ )が特に有用であると考えられる。 $\text{BiVO}_4$ は工藤らが初めに開発した光触媒で、光励起電子により還元される試薬の共存する溶液中で、酸素を生成することが報告されている。その可視光応答性とエネルギー構造の有用性から、近年大いに注目されている。 $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ は中戸らが初めに開発した光触媒で、 $\text{BiVO}_4$ と同じ条件下での酸素生成が報告されている。 $\text{BiVO}_4$ よりも歴史は浅いが、同じく可視光応答性と、酸素生成に有効なエネルギー構造を持つので、今後注目されると期待される。また、既に記述した、 $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ の溶解度が高い pH 条件を考慮すると、 $\text{BiVO}_4$ と  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ は中性付近の pH 条件であれば光触媒として機能すると期待できる。そのため、 $\text{BiVO}_4$ と  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$ についても、 $\cdot\text{OH}$ の酸素生成への重要度を調査することは、太陽光を利用した水分解の実現の為に重要である。

## [第一章]

本論文の第一章では、紫外光応答光触媒である、ルチル型の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )上の光酸化で生成する酸素( $\text{O}_2$ )とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の量的関係を、中性水溶液(pH6.7)で調査した。酸化反応の生成物に限定するため、紫外校照射下の  $\text{TiO}_2$  電極で、水を光酸化して発生した  $\text{O}_2$ と  $\cdot\text{OH}$ を定量した。 $\text{O}_2$ と  $\cdot\text{OH}$ の生成の関連を考察するため、(100), (110)及び、(001)の単結晶板の電極を用いた。 $\text{O}_2$ と  $\cdot\text{OH}$ の生成量と、水の光酸化反応速度に由来する光酸化電流値より、電流効率を算出した。これは、 $\text{TiO}_2$ 表面の光酸化反応のうち、 $\text{O}_2$ 生成反応や  $\cdot\text{OH}$ 生成反応の占める割合を指す。この比較により、 $\cdot\text{OH}$ の  $\text{O}_2$ 生成の量的な寄与を推測できた。その結果、ルチル型  $\text{TiO}_2$ のいずれの結晶面の電極でも、光酸化反応は水酸化による  $\text{O}_2$ 生成由来であるが、その過程で  $\cdot\text{OH}$ は、ほぼ生成しないことが判明した。 $\cdot\text{OH}$ の中間体としての寄与は僅少であるが、結晶面に依存性を示した。この結晶面依存性や過去の報告を踏まえて、 $\text{O}_2$ 生成における  $\cdot\text{OH}$ の関連を議論した。提案した  $\cdot\text{OH}$ 生成機構は、ルチル型  $\text{TiO}_2$ の  $\text{O}_2$ 生成における問題点と、それを解決するための手掛かりを示した。

## [第二章]

第一章では、ルチル型  $\text{TiO}_2$ について、酸素( $\text{O}_2$ )生成の中間体( $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$ 構造)とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )との関与を見出した。その中間体では  $\text{O}_2$ 生成(主反応)と  $\cdot\text{OH}$ 生成(副反応)が競争して起こり、Tiの持つ電荷の符号が優劣に関わると考察した。(100)面は他の結晶面と比べて  $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率が低い。そして、(100)面電極のみ、表面の酸化反応速度に対応する光酸化電流が時間に対して大幅に減少した。この違いが、その中間体の  $\text{O}_2$ への酸化分解し難さに由来するならば、pHの高い条件では、中間体の Ti は表面水酸基(OH)の吸着で負電荷を供与されるため、(100)表面の酸化反応速度が時間に対して減少しなくなるはずである。そして、その pH 条件では、他の結晶面上の中間体の Ti も負電荷を持つはずなので、その中間体からの  $\cdot\text{OH}$ 生成に結晶面間の優劣はなくなるはずである。

第二章では、以上の2点を実証するため、中間体の Ti が正と負の異なる電荷を持つと予想される、(100)と(110)の面の電極を用いて、光酸化電流の経時変化と  $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率



を、塩基性水溶液( $\text{pH} \geq 9.6$ )の条件で調査した。その結果、塩基性の条件では(100)面の光酸化電流の減少は抑制された。そして、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率に(100)と(110)の面での差はなくなった。このことは、塩基性条件では、その中間体からの $\cdot\text{OH}$  生成に優劣はなくなり、この2種の結晶面では、同じように中間体が酸化分解して $\text{O}_2$ になることを示唆する。これまでの第一章と第二章を通じて得られた $\cdot\text{OH}$ の知見により、ルチル型 $\text{TiO}_2$ の $\text{O}_2$ 生成における問題と、その解決法を見出すことに成功した。

### [第三章]

第一章では、ルチル型 $\text{TiO}_2$ について、酸素( $\text{O}_2$ )生成の中間体( $\text{Ti-O-O-Ti}$  構造)とヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )との関与を見出した。その中間体では $\text{O}_2$ 生成(主反応)と $\cdot\text{OH}$ 生成(副反応)が競争して起こり、 $\text{Ti}$ の持つ電荷の符号が優劣に関わると考察した。その機構を基に、(100)面での特異的な性質(光酸化電流の大きな減少、 $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率)は、この中間体の $\text{O}_2$ への分解の困難さに由来すると仮説を立てた。第二章では、その仮説を立証するため、 $\text{pH}$ の高い条件での調査を追加で行った。その結果、(100)面での光酸化電流の減少は抑えられ、中間体の $\text{O}_2$ への酸化分解の促進に起因していると考察した。それにより、中性では表面での水の酸化反応を一定に維持できない(100)面でも、維持することができる条件を見出すことができた。この光酸化電流の改善への手掛かりは、光酸化電流の経時変化と $\cdot\text{OH}$ 生成の電流効率、そして、酸素( $\text{O}_2$ )生成と( $\cdot\text{OH}$ )生成とをリンクさせることで得ることができた。即ち、 $\cdot\text{OH}$ は、 $\text{O}_2$ 生成との関連付けにより、表面反応活性化の手掛かりを与える物質として寄与し得る。これまでの調査は、ルチル型 $\text{TiO}_2$ に限定した他の光触媒についても、 $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ を定量して比較することは、 $\cdot\text{OH}$ の $\text{O}_2$ 生成の中間体としての寄与の大きさを考えるために重要である。そして、 $\cdot\text{OH}$ が中間体としての寄与が小さいと判断された後も、 $\text{O}_2$ 生成との関連付けを行うことで、ルチル型 $\text{TiO}_2$ のように、 $\cdot\text{OH}$ 生成を $\text{O}_2$ 生成の効率向上の手掛かりに利用できる可能性がある。そこで、

第三章では主に、前駆体を導電性基板に塗布して作製した $\text{BiVO}_4$ 電極を $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液( $\text{pH} 6.7$ )中に置き、可視光照射の下で水を光酸化して、生成した $\text{O}_2$ と $\cdot\text{OH}$ の定量を試みた。生成量から電流効率を計算して比較すると、 $\text{O}_2$ 生成( $\eta=100\%$ )に比べて $\cdot\text{OH}$ 生成( $\eta=0.06\%$ )は、僅かであり、 $\cdot\text{OH}$ の $\text{O}_2$ 生成への中間体としての寄与は小さいと結論した。

本論文の第二章の $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加実験のトレースと、電気化学的な $\text{BiVO}_4$ 表面の吸着種の調査により、 $\text{BiVO}_4$ 上でも $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ はペルオキシ構造に関連づけられた。第一章での提案された $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2$ の関連より、ペルオキシ構造では、 $\text{O}_2$ 生成と $\cdot\text{OH}$ 生成が競争することが推測される。負電荷( $-1/2$ )を持つ $\text{Bi}$ があるため、ペルオキシ構造は $\text{O}_2$ へ酸化分解しやすいと予想される。その結果、 $\cdot\text{OH}$ 生成は遅くなる。 $\text{BiVO}_4$ の $\text{O}_2$ 生成がペルオキシ構造を経由するなら、負電荷( $-1/2$ )で構成される、ペルオキシ( $\text{Bi-O-O-Bi}$ )構造が、この後の2電子酸化がより有利に進むと考えられる。過去には、 $\text{BiVO}_4$ 表面が $\text{Bi}$ リッチの方が、水分解活性が高いという報告がある。これを考慮すると、 $\text{BiVO}_4$ 表面に、 $\text{Bi-O-O-Bi}$ が生成できる様な間隔で $\text{Bi}$ を並べることが、 $\text{O}_2$ 生成に理想的と期待される。 $\cdot\text{OH}$ 生成の知見は、 $\text{BiVO}_4$ についても、 $\text{O}_2$ 生成

の効率化の手掛かりを与えることに寄与したことになる。

## 2. 総括

以上の本論文により、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{BiVO}_4$  の上での  $\text{O}_2$  と  $\cdot\text{OH}$  の量的関係が初めて見いだされた。結果として、どちらの光触媒でも、 $\cdot\text{OH}$  は主要な反応中間体ではないことが見いだされた。ここで  $\cdot\text{OH}$  の反応中間体としての寄与は僅かであると結論付けられるが、 $\cdot\text{OH}$  はまだ光触媒反応を向上されるための手がかりとしての役割がある。ルチル型  $\text{TiO}_2$  では、酸素生成と  $\cdot\text{OH}$  生成は、反応中間体であるペルオキシ構造により関連付けられている。 $\cdot\text{OH}$  生成の効率と、ペルオキシ構造の酸化分解し易さは、お互いに逆の関係を持つことが判り、この知見を基に、水の光酸化を行う pH を変えることで、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の水分解効率が向上した。 $\text{BiVO}_4$  では、 $\cdot\text{OH}$  生成の電流効率が小さいため、ペルオキシ構造の金属-酸素結合での開裂が有利と考えられる。そのため、改良には、その他の反応段階に注目することが重要だと結論した。

これらの研究報告は、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{BiVO}_4$  の酸素生成効率を向上するための条件を提供するだけでなく、 $\cdot\text{OH}$  は光触媒反応の活性化を導くための手がかりとして使える可能性を述べている。 $\cdot\text{OH}$  をこのように関連けること自体が新しいので、活性化の指針を得るための新しい取り組みに使える情報である。

### 3. 国際学会発表リスト

1. 平成 25 年 6 月 The 2<sup>nd</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2013),  
**Poster no.GP-19**,  
「FABRICATION OF  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  PHOTO-CATHODE FOR HYDROGEN EVOLUTION BY ELECTROCHEMICAL METHOD」(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)
2. 平成 25 年 9 月 International Workshop on Green Energy Conversion - Summer School for Young Scientists -, **Poster no.P47**,  
「FABRICATION OF  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  PHOTOCATHODE FOR HYDROGEN EVOLUTION BY ELECTROCHEMICAL METHODE」  
(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)
3. 平成 25 年 10 月 Joint Seminar for USM - Nagaoka University of Technology Research Collaboration, **Oral no.5**,  
「Novel Fabrication method of p- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photocathode for hydrogen production by anodic electrodeposition」(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)
4. 平成 26 年 6 月 The 3<sup>rd</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2014),  
**Poster no.GP-12**,  
「Fabrication of  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  photo-anode for oxygen evolution by solution method」  
(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)
5. 平成 26 年 11 月 International Conference on Artificial Photosynthesis,  
**Poster no.P4-23**,  
「Low-cost Fabrication of  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  Photoanode and  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  Photocathode for Overall Water Splitting」(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)
6. 平成 27 年 6 月 The 4<sup>th</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2015),  
**Poster no.GP-43**,  
「Low-cost Fabrication of  $\text{BiCu}_2\text{VO}_6$  Photoanode and  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  Photocathode for Overall Water Splitting」(Yukihiro Nakabayashi, Masami Nishikawa, Yoshio Nosaka)